

# **Experimentelle Untersuchungen zur Entfernung von Zink(II)-Spuren bei der Extraktion mittels in Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure getränkten porösen Polymerpartikeln im Festbettextraktor**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing)  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. James Christophe K. Kayembe**  
aus Kananga / Dem. Rep. Kongo

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Plenio
Tag der Einreichung:	07.09.2005
Tag der mündlichen Prüfung:	19.12.2005

Darmstadt 2006

**D 17**



# Vorwort

Diese Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred J. Hampe während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik (Fachbereich Maschinenbau) der Technischen Universität Darmstadt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred J. Hampe für die Betreuung der Arbeit und seine stetige Diskussionsbereitschaft danken. Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel danke ich für die freundliche Übernahme des Referates und sein wohlwollendes und beständiges Interesse an meiner Arbeit. Herrn Prof. Dr. Plenio danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Weiterhin danke ich allen ehemaligen Kollegen am Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Dr.-Ing. Herbert Klan für die fruchtbaren Fachdiskussionen und die sehr gute Zusammenarbeit.

Mein herzlicher Dank gilt auch Frau Sylvia Mohr-Bimmel und ihrer Kollegin, Frau Bozena Erbedinger, die mir einen Großteil der Verwaltungsarbeit, die die wissenschaftliche Arbeit unweigerlich mit sich bringt, abgenommen haben. Frau Lidia Querling und Herr Dr.-Ing. Chialou Karaboué danke ich für die Erstellung wesentlicher Teile der Programme zur Versuchsauswertung.

Den wissenschaftlichen Mitarbeitern danke ich für die zahlreichen Fachdiskussionen, die gute, freundschaftliche Zusammenarbeit und den Zuspruch in weniger erfreulichen Momenten meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter.

Ich möchte mich auf diesem Wege bei meiner Frau Josiane Kayembe bedanken, die mich stets dabei unterstützt hat, den von mir gewählten Weg erfolgreich zu gehen. Nicht zuletzt danke ich herzlichst meinen Eltern, die den Grundstein für meine Laufbahn und somit auch für diese Arbeit gelegt haben.

Den Firmen Bayer AG, EC Erdölchemie und Membrana AG danke ich für die Bereitstellung des Extraktionsmittels, der Chemikalie Isododekan und der porösen Polymerpartikeln.

James Kayembe

Ingolstadt, im Sommer 2006

Meiner Ehefrau  
Dipl.-Betriebswirtin **Josiane Kayembe**  
und meinen Kindern **Jocelyne** und **Jennifer** gewidmet



# Inhaltsverzeichnis

<b><u>1. Einleitung und Problemstellung</u></b>	1
1.1 Zielsetzung	3
1.2 Literaturübersicht	5
1.3 Vorgehensweise	14
<b><u>2. Reaktive Flüssig-flüssig-Extraktion</u></b>	15
2.1 Metallsalzextraktion	15
2.2 Apparate und Verfahren	17
2.2.1 Kolonne	17
2.2.2 Extraktionsbatterien	20
2.2.3 Zentrifugalextraktoren	21
<b><u>3. Theoretische Grundlagen</u></b>	23
3.1 Stoffübertragung	23
3.1.1 Ficksche Diffusion	23
3.1.2 Instationärer Diffusion bei überlagerter laminarer Strömung in einem Rohr	25
3.1.3 Instationäre Stoffübertragung am fluiden Phase	28
3.2 Thermodynamisches Gleichgewicht	30
3.3 Massenwirkungsgesetz und Nernstscher Verteilungssatz	31
3.4 Berechnung von Diffusionskoeffizienten	32
3.5 Stofftransport in Mehrkomponentensysteme	34
<b><u>4. Stoffsysteme</u></b>	36
4.1 Metallsalz	36
4.2 Extraktionsmittel	37
4.3 Verdünnungsmittel	37
4.4 Verwendete Partikelsorte	38
4.4.1 Polyamide (PA)	38
4.4.2 Polypropylen (PP)	39

4.4.3	Low Density Polyethylen (LDPE)	40
<b>5.</b>	<b><u>Versuchsdurchführung und Messmethode</u></b>	<b>42</b>
5.1	Durchführung der Versuche	42
5.2	Konzentrationsmessung	42
5.3	Temperaturmessung	43
5.4	pH-Wert-Messung	44
5.5	Volumenstrommessung	44
5.6	Dichtemessung	44
5.7	Viskositätsmessung	44
5.8	Messung weiterer Stoffdaten der Polymerkörner	45
5.9	Zusammenstellung der ermittelten Stoffdaten	47
5.10	Anlage	47
<b>6.</b>	<b><u>Experimentelle Untersuchungen, Modellberechnung und Diskussion</u></b>	<b>49</b>
6.1	Experimentelle Ermittlung der Verteilungsgleichgewichte des Systems Zn / D2EHPA	49
6.1.1	Stöchiometrie und Gleichgewichte	51
6.1.2	Zusammensetzung der organischen Phasen	53
6.1.2.1	Wassergehalt der organischen Phasen	53
6.1.2.2	Chloridgehalt der organischen Phasen	53
6.1.2.3	Leitfähigkeit der organischen Phasen	54
6.2	Diffusionsmodell der Extraktionskinetik am Einzelpartikel	55
6.2.1	Modellierung der Extraktion in einer Kugel	55
6.2.2	Vergleich der Modellberechnungen mit Beladungsversuchen	60
6.3	Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten	78
6.3.1	Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten aus Experimenten	78
6.3.1.1	Modellvorstellung	78



6.3.2	Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten aus Korrelationen .....	81
6.3.3	Thematik der Widerstandslage .....	86
6.4	Modell der Extraktion im Festbettextraktor .....	88
6.4.1	Grundannahme der Modellierung .....	89
6.4.2	Herleitung der Berechnungsgleichungen .....	89
6.5	Vergleich der Modellberechnungen mit Experimenten .....	95
6.5.1	Variation des Volumenstroms der wässrigen Phase .....	96
6.5.2	Variation der Konzentration der organischen Phase .....	98
6.5.3	Variation der Durchmesser der Partikeln .....	100
6.5.4	Variation der Temperatur der wässrigen Phase .....	101
6.5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse für das Festbettmodell.....	103
6.6	Einfluss der Temperatur auf das Extraktionsgeschehen.....	105
6.6.1	Ermittlung der Reaktionsordnung und Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante .....	105
6.6.2	Berechnung der Aktivierungsenergie bei der Extraktion .....	110
6.7	Reextraktion .....	118
<b><u>7 Zusammenfassung</u></b> .....		122
<b><u>8 Literaturverzeichnis</u></b> .....		126
<b><u>9 Anhang</u></b> .....		140
9.1	Dimensionslosen Kennzahlen für das Festbettmodell .....	140
9.2	Fehlerrechnung .....	141
9.5	Graphische Darstellungen .....	142

# Formelzeichenverzeichnis

Formelzeichen	Bedeutung	SI-Einheit
---------------	-----------	------------

## Lateinische Buchstaben:

$a_s$	mittlere äußere Oberfläche	$m^2 / kg$
$A$	Fläche	$m^2$
$A_F$	Querschnitt der Festbettfläche	$m^2$
$B$	Parameter Approximationsverfahren	-
$B$	Maxwellscher Diffusionskoeffizient	-
$Bi$	Biot-Zahl	-
$c$	Konzentration	$mol / m^3$
$c^*$	Gleichgewichtskonzentration	$mol / m^3$
$c^*$	Konzentration am Kornrand	$mol / m^3$
$c_{A0}$	Oberflächenkonzentration der Komp. A	$mol / m^3$
$c_A$	Konzentration der Komponente A	$mol / m^3$
$c_{A\alpha}$	Anfangskonzentration der Komponente A	$mol / m^3$
$c_i$	Konzentration der Komponente i	$mol / m^3$
$c_{i,0}$	Anfangskonzentration der Komponente i	$mol / m^3$
$c_{i, Bulk}$	Bulkkonzentration	$mol / m^3$
$c_0$	Konzentration im Gleichgewicht mit $q_0$	$mol / m^3$
$C_F$	Kapazitätsfaktor	-
$d$	Durchmesser	$m$
$\bar{d}_p$	mittlerer Durchmesser	$m$
$d_h$	hydraulischer Durchmesser	$m$
$d_p$	Durchmesser des Partikels	$m$
$d$	Dicke	$m$
$D$	Diffusionskoeffizient	$m^2 / s$
$D_{eff}$	effektiver Diffusionskoeffizient im Partikel	$m^2 / s$
$D_{ij}$	Diffusionskoeffizient	$m^2 / s$
$D_L$	Diffusionskoeffizient in der Flüssigkeit	$m^2 / s$
$D_o$	Bezugsdiffusionskoeffizient des Sorptivs	$m^2 / s$
$D_p$	Porendiffusionskoeffizient	$m^2 / s$
$D_z$	axialer Dispersionskoeffizient	$m^2 / s$
$E_a$	Aktivierungsenergie	$kJ / mol$

E	Extraktphase	-
E	Extinktion	-
f	Fläche	m <sup>2</sup>
f <sub>p</sub>	Porenfläche	m <sup>2</sup>
F <sub>O</sub>	Fourierzahl	-
F <sub>0</sub> *	effektive Fourier-Zahl für den Transport	-
G	Freie Enthalpie	J
h	Plancksches Wirkungsquantum	J s
H	Verteilungskoeffizient	-
H	Höhe (Länge) der Schüttung des Festbetts	m
I <sub>o</sub>	Ausgangsintensität	J / m <sup>2</sup>
I <sub>D</sub>	detektierte Intensität	J / m <sup>2</sup>
J	flächenbezogener Stoffmengenstrom	mol / (m <sup>2</sup> s)
k	Geschwindigkeitskonstante	m / s
$\bar{k}$	Boltzmann-Konstante	J / K
K	Konstante des Massenwirkungsgesetzes	-
L	Länge	m
L	phänomenologischer Koeffizient	-
l	Länge	m
m	Masse der Partikeln	kg
m <sub>Ai</sub>	Masse der Komponente i auf der Oberfläche der Poren	kg
m <sub>f</sub>	Masse der Partikeln (feucht)	kg
m <sub>i</sub>	Massenstrom des Stoffes i	kg / s
m <sub>s</sub>	Trockenmasse	kg
m <sub>T</sub>	Masse der Partikel (in Toluol)	kg
M	Molmasse	kg / mol
N	Nerntscher Verteilungskoeffizient	-
$\dot{N}$	Stoffstrom	mol / s
$\dot{N}_{Ar}$	Stoffstrom der Komponente A	mol / s
N <sub>at</sub>	Stoffmenge der Komponente A zur Zeit t	mol
N <sub>ir</sub>	radialer Molenstrom von Komponente i	mol / s
N <sub>L</sub>	Massenstrom pro Einheit der a <sub>s</sub>	g / m <sup>2</sup> s
N <sub>Zn</sub>	Massenstrom von Zink pro Einheit der a <sub>s</sub>	g / m <sup>2</sup> s
N <sub>aw</sub>	Stoffmenge der Komponente A zur Zeit t → ∞	mol
n	Freundlich-Exponent	-
n	Ordnung	-
n	Anzahl der Partikeln	-

$n_i$	Stoffmenge des Stoffes i	mol
$\dot{n}_i$	Molenstrom der Komponente i	mol / s
p	Druck	Pa
$\rho$	Faktor	-
pH	pH-Wert	-
q	Beladung	mol / kg
$\bar{q}$	gemittelte Beladung	mol / kg
$q_0$	Beladung im Gleichgewicht mit $c_0$	mol / kg
r	Reaktionsgeschwindigkeit (volumenbezogene)	kmol / m <sup>3</sup> s
r	Radius	m
r	Radialkoordinaten im Partikel	m
R	Partikelradius	m
R	Raffinatphase	-
R	Gaskonstante	J / (mol/K)
Re	Reynolds-Zahl	-
s	Oberflächenerneuerungsfaktor	1 / s
s	Weg, Ortskoordinate	m
S	Entropie	J / K
Sc	Schmidt-Zahl	-
Sh	Sherwood-Zahl des Festbettes	-
$Sh_{(EK)}$	Sherwoodzahl der Einzelkugel	-
$Sh_{(lam)}$	Sherwoodsche Kennzahl für laminare Strömung	-
$Sh_{(turb)}$	Sherwoodsche Kennzahl für turbulente Strömung	-
$St^*$	modifizierte Stanton-Zahl	-
$St^*_{min}$	minimale Stanton-Zahl	-
t	Zeit	s
$t_A$	theoretische Aufenthaltszeit	s
$t_F$	Betriebszeit	h
T	Temperatur	K
T	Koeffizient für Korrelationen	-
T	Durchsatzverhältnis	-
$T_{min}$	minimales Durchsatzverhältnis	-
U	innere Energie	J
u	Umströmgeschwindigkeit der Partikeln	m / s
$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit	m / s
v	Geschwindigkeit	m / s
$v_0$	Geschwindigkeit bei Festbetteintritt	m / s

$v^*$	mittlere Molekülgeschwindigkeit	m / s
$v_{\text{rel}}$	Relativgeschwindigkeit	m / s
$V$	Volumen, Kontrollvolumen	$\text{m}^3$
$V_F$	Volumen des Betts	$\text{m}^3$
$V_p$	Volumen des Partikels	$\text{m}^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3 / \text{s}; \text{l} / \text{h}$
$\bar{V}$	molares Volumen	$\text{m}^3 / \text{mol}$
$x$	Ortskoordinate, Weg	m
$x_c$	kritische Länge	m
$X$	generalisierte Triebkraft	-
$X_a$	Konzentration	mol / mol
$X_i$	Beladung des Partikels mit dem Sorptiv i	kg / kg
$X_{oi}$	Gleichgewichtsbeladung	kg / kg
$y$	Kartesische Koordinate	m
$y$	Molenbruch	mol / mol
$z$	Ortskoordinate, Weg	m
$z$	laufende Ordinate im Festbett gemessen vom Betteintritt	m

### Griechische Buchstaben:

$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	m / s
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient d. Komponente i	-
$\Gamma$	Determinant	-
$\delta_i$	Grenzschichtdicke	m
$\delta_0$	Kronecker Delta	-
$\delta_d$	Kronecker Delta	-
$\delta_p$	Kronecker Delta	-
$\delta_n$	Kronecker Delta	-
$\varepsilon$	Zwischenkornvolumenanteil	-
$\eta$	dynamische Viskosität	kg / ms
$\lambda$	Widerstandszahl	-
$\mu$	chemisches Potential	J / mol
$\mu_i$	Koeffizient	-
$\mu_p$	Tortuositätsfaktor in den Poren	-

$\nu$	kinematische Viskosität	$\text{m}^2 / \text{s}$
$v$	Geschwindigkeit (maximale Geschw. Auf der Rohrachse)	$\text{m} / \text{s}$
$v^*$	mittlere Geschwindigkeit	$\text{m} / \text{s}$
$\vec{v}$	Schwerpunktsgeschwindigkeit	$\text{m} / \text{s}$
$\vec{v}^*$	mittlere molare Geschwindigkeit	$\text{m} / \text{s}$
$v_F$	Leerrohrgeschwindigkeit	$\text{m} / \text{s}$
$v_i$	stöchiometrischer Koeffizient d. Komp.i	-
$\zeta$	lokale Produktion	$\text{mol} / \text{s}$
$\xi$	Reaktionslaufzahl der Reaktion r	-
$\varpi$	Porosität	-
$\rho$	Dichte	$\text{kg} / \text{m}^3$
$\rho_F$	Festbettschüttdichte	$\text{kg} / \text{m}^3$
$\rho_p$	Dichte der Partikeln	$\text{kg} / \text{m}^3$
$\rho_s$	scheinbare Dichte der Partikeln	$\text{kg} / \text{m}^3$
$\rho_T$	Dichte des Toluols	$\text{kg} / \text{m}^3$
$\sigma$	Grenzflächenspannung	$\text{N} / \text{m}$
$\tau$	Verweilzeit an der Phasengrenze	s
$\tau$	effektive Aufenthaltszeit	s
$\tau_{\min}$	minimale Aufenthaltszeit	s
$\xi$	Ortskoordinaten	m
$\bar{\xi}$	Mittelwert	-
$\phi$	Reaktionslaufzahl	mol
$\psi$	Hohlraumanteil der Schüttung im Festbett	-
$\psi_P$	Porenvolumenanteil im Partikel (Porosität)	-

#### Sonderzeichen:

$\nabla$	Nabla-Operator
----------	----------------

#### Indizes:

a	Anfang
d	disperse Phase
f	Fluid im Hohlraum der Schüttung
FB	Festbett
G	Gesamt

i	Komponente i
j	Komponente j
o	organisch
org	organisch
p	Partikel
p	Probe
s	Solid
w	wässrig
~	dimensionslose Größe
$\infty$	im Unendlichen

### **Abkürzungen:**

AAS:	Atom-Absorption-Spektrometrie
D2EHPA:	Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure
E.aufent.zeit:	effektive Aufenthaltszeit
LDPE:	Low Density Polyethylen
OP:	organische Phase
PA:	Polyamid
PP:	Polypropylen
Th.aufen.zeit w.P:	theoretische Aufenthaltszeit der wässrigen Phase
Vol.wäss. Ph.:	Volumen der wässrigen Phase





# 1 Einleitung und Problemstellung

Gegenstand der Thermischen Verfahrenstechnik sind Wärme- und Stoffübertragungsprozesse einschließlich ihrer technischen Gestaltung und apparativen Realisierung. Bei jeder Phasenänderung wird Stoff von einer Phase in die andere übertragen, sodass eine kombinierte Wärme- und Stoffübertragung vorliegt [1.1]. In der Technik haben Prozesse zur Stoffübertragung auf der Grundlage von Phasengleichgewichten die bei weitem größte Bedeutung, nämlich zur **Trennung eines Stoffgemisches**. Grundlage für die Trennung eines Stoffgemisches ist das Phasengleichgewicht zwischen den beteiligten Phasen. Je nach Produkt kommen hierzu verschiedene stoffaustauschende Trennverfahren, wie beispielsweise Adsorption, Absorption, Rektifikation oder Extraktion zur Anwendung.

Eine Variante der Flüssig-flüssig-Extraktion ist die Reaktivextraktion. Bei dieser Art der Extraktion wird der Trenneffekt erst durch die chemische Reaktion eines in nur einer Phase löslichen Reaktivextraktionsmittels mit der in der anderen Phase gelösten Übergangskomponente bewirkt. Die wichtigste Anwendung der Reaktivextraktion ist die Entfernung von Metall-Ionen aus Abwässern der Galvanik, der chemischen Industrie, des Bergbaus und der Erzaufbereitung.

Unser lebenswichtiger Rohstoff Wasser enthält in seiner natürlichen Zusammensetzung gelöste Gase wie Sauerstoff und Kohlendioxid, Salze – z.B. Härtebildner – und je nach Ursprung eine gewisse Anzahl an Spurenelementen. Für bestimmte Einsatzfälle muss Wasser qualitativ verändert (aufbereitet) werden. Weit häufiger haben wir es mit dem umgekehrten Fall zu tun: Als Prozess- oder Arbeitsmedium benutztes Wasser ist in seiner Zusammensetzung so verändert, dass es nicht ohne entsprechende Behandlung in den Naturkreislauf zurückgelangen darf. Die in gelöster Form oder als ungelöste Schwebstoffe vorhandenen Fremdkörper müssen je nach Art entfernt oder unschädlich gemacht werden.

Die wichtigsten gesetzlichen Grundlagen bilden das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und das Abwasserabgabengesetz (AbwAG). Beide wurden in ihren Neufassungen

erheblich verschärft. Das Bestreben des Gesetzgebers liegt darin, die Emissionen zum Schutze der Gewässer weitgehend zu reduzieren, damit der „Rohstoff“ Wasser für Mensch und Natur möglichst unbeeinträchtigt existieren kann.

Die Firma Eisenmann [1.30] interpretiert die Neufassung des Wasserhaushaltsgesetzes so:

*„Das Wasserhaushaltsgesetz schließt in § 1a seiner am 01.01.1987 in Kraft getretene Neufassung die ausdrückliche Verpflichtung zur Einsparung von Wasser inklusive der Ausschöpfung von Recycling-Möglichkeiten ein. Im früher vorwiegend für die Direkt-Einleitung in Gewässer relevanten § 7a wurden zwei Punkte neu formuliert, die damit für nahezu alle Betriebe von Bedeutung sind: Erstens muss Abwasser mit gefährlichen Stoffen vor der Einleitung nach dem Stand der Technik - statt früher nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik - behandelt werden. Zweitens gilt diese Vorschrift nicht mehr nur für die direkte Einleitung in Gewässer, sondern auch für die so genannte Indirekt-Einleitung in eine öffentliche Anlage, sprich die Kanalisation. Als gefährliche Stoffe sieht § 7a WHG dabei solche Stoffgruppen an, die wegen der Besorgnis einer Giftigkeit, Langlebigkeit, Anreicherungsfähigkeit oder einer krebserzeugenden, fruchtschädigenden oder erbgutverändernden Wirkung als gefährlich zu bewerten sind. Die Herkunftsbereiche für Abwasser, die gefährliche Stoffe enthalten können, wurden entsprechend dem in § 7a WHG enthaltenen Auftrag durch Rechtsverordnung festgelegt“.*

Als gefährlich werden folgende Stoffe eingestuft, die deshalb nach dem Stand der Technik zu behandeln sind:

- Organische Halogenverbindungen (AOX, LHKW)
- Cadmium, Quecksilber
- Arsen, Barium, Blei, Chrom, Chrom (VI), Kobalt, Kupfer, Nickel, Selen, Silber, Zink, Zinn
- Freies Chlor
- Sulfid, Cyanid.

Weiter verlangt das Wasserhaushaltsgesetz Vermeidungsmaßnahmen im abwassererzeugenden Prozess. Es verfügt ausdrücklich, dass Abwasser nur eingeleitet werden darf, wenn seine Schadstofffracht durch entsprechende Maßnahmen gering gehalten wird. Gefordert werden im Wesentlichen Standzeitverlängerungs- bzw. Recycling-Maßnahmen an Prozessbädern, Rückhalten von Badinhaltsstoffen durch Minimierung der Verschleppungsverluste,

Mehrfachnutzung von Spülwasser sowie Rückführen geeigneter Badinhaltsstoffe aus Spülbädern in die Prozessbäder, wobei jeweils der „Stand der Technik“ anzuwenden ist. Unter Stand der Technik verstehen der Bund und die Länder „den Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen, der die praktische Eignung von Maßnahmen zur bestmöglichen Begrenzung von Emissionen zum Schutze der Gewässer sicher erscheinen lässt, ohne dass die Umwelt in anderer Weise schädlicher beeinträchtigt wird“ [1.31]. Dabei ist es vorrangiges Ziel, gefährliche Stoffe ganz zu vermeiden oder schon an der Quelle zu verringern, um insbesondere die in die Umwelt gelangenden Schadstofffracht zu minimieren.

Um die im Wasser enthaltenen Schadstoffe zu beseitigen, sind grundsätzlich drei Wege gangbar: Zum einen können die Verunreinigungen in einer Reinigungsanlage zurückgehalten werden, zum anderen in unschädliche Stoffe umgewandelt werden. In der dritten Variante werden die Stoffe zunächst umgewandelt und dann als Umwandlungsprodukte zurückgehalten. Alle Reinigungs- und Entgiftungsverfahren können diesen drei Grundstufen zugeordnet werden bzw. stellen Kombinationen dieser Grundstufen dar. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem ersten der genannten Reinigungsverfahren.

## 1.1 Zielsetzung

Das zunehmende Umweltbewusstsein und die damit verbundene Forderung einer weitestgehenden Schließung von Stoffkreisläufen stellen hohe Anforderungen an existierende Verfahren der Trenntechnik. Die Abtrennung und Rückgewinnung von Metall-Ionen aus wässriger Lösung ist eines der häufigsten Probleme, denen man in der Bergbau- und Erzaufbereitungsindustrie und nicht zuletzt in der Abwasserwirtschaft gegenübersteht. Es kann gelöst werden, wenn man eine zweite Phase schafft oder einführt, die nicht oder nur teilweise mit der ursprünglichen mischbar ist. Die beiden Phasen können im Gegenstromprinzip geführt werden. Um eine hohe Austauschfläche und dadurch eine entsprechend gute Trennleistung zu erzielen, wird eine der beiden Phasen dispergiert. Allerdings ist diese Technologie für die Abtrennung von Metall-Ionen aus wässriger Lösung einer Konzentration unter 0,01 mol/l nicht effektiv [1.3] und unwirtschaftlich. Eine interessante

verfahrenstechnische Alternative zu dieser klassischen Methode der Trenntechnik ist die Extraktion der Metall-Ionen mit getränkten porösen Partikeln. Diese sind in der Lage, ein Vielfaches der eigenen Masse an organischer Phase aufzunehmen. Durch Poren, die in den Polymerpartikeln immobilisiert sind, bleibt die organische Phase in ständigem Kontakt mit der wässrigen Phase, die die Partikeln umgibt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Extraktion dieser Art, wobei  $\text{Zn}^{2+}$  / Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure in Isododekan als Stoffaustauschsystem angesetzt wird.

Ziel dieser Arbeit ist die Ermittlung grundlegender Beziehungen für die Auslegung von Festbettextraktoren zur Abwasserreinigung mit extraktionsmittelgetränkten, porösen Polymerpartikeln. Dazu ist es notwendig, die Extraktionskinetik bei geringen Schadstoffkonzentrationen experimentell zu untersuchen und Modellvorstellungen zur Beschreibung der Kinetik zu entwickeln. An einer prozessnahen Versuchsanlage mit einer wässrigen Lösung, bestehend aus Zink-Ionen, soll eine Untersuchung des Stofftransportes bei Nutzung der Partikeln als Träger der organischen Phase durchgeführt werden. Modelle und Berechnungsverfahren sollen für die Extraktion im Festbettextraktor entwickelt werden, die mit den am Einzelpartikel ermittelten Stoffdaten die Berechnung der Beladungsverläufe ermöglichen. Hinsichtlich der Konzentration wird 100 mg/l Zink als Modellschadstoff gewählt. Eine Anfangskonzentration von 100 mg/l ist für die Schwermetallionenbelastung in der Umwelttechnik relevant. Die angestrebte Zielgröße Endkonzentration  $\leq 2$  mg/l entspricht dem gültigen Grenzwert für Zink in der metallverarbeitenden Industrie [1.2]. Die Messergebnisse sollen hinsichtlich kinetischer Aussagen ausgewertet und verglichen werden. Die Untersuchungsergebnisse sollen für die Weiterentwicklung bestehender Verfahren zur Prozess- und Abwasserbehandlung herangezogen werden. In Kombination mit dem oben genannten Stoffaustauschsystem werden PA-, PP- und LDPE-Partikeln eingesetzt.

Das Stoffaustauschsystem Zn / Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure in Isododekan wurde aus folgenden Gründen ausgewählt:

- Als technisch relevantes System für die Entfernung von Zink aus Spülabwässern der metallverarbeitenden Industrie
- Wegen bekannter Stöchiometrie und Gleichgewichtskonstante [1.24]

- Weil Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (D2EHPA) und Isododekan kommerziell verfügbar sind, sowie eine geringe Toxizität und keine Explosionsgefahr aufweisen.

## 1.2 Literaturübersicht und Stand der Technik

Die reaktive Flüssig-flüssig-Extraktion hat eine weit verbreitete technologische Anwendung in der chemischen und pharmazeutischen Industrie (Zwischenprodukte, organische Säuren, Vitamine, Penicillin etc.) oder in hydrometallurgischen bzw. umwelttechnischen Applikationen (Schwermetalle, anorganische Säure etc.). Die historischen Wurzeln liegen dabei in der Uranaufarbeitung. In den sechziger Jahren wurde bei der primären Kupfergewinnung durch LIX (Liquid Ion Exchanger)-Chemikalien ein Durchbruch erzielt. Die Hydrometallurgie ist ein Bereich, in dem die Flüssig-flüssig-Extraktion auch heute noch eine dominierende Stellung innehat. Die entsprechenden Prozesse bzw. Übersichten zum Chemismus der Reaktivextraktion sind in der Literatur dokumentiert. Die folgende Literaturübersicht beinhaltet nur die Extraktion von Metallen.

Mack untersuchte in seiner Dissertation den Einfluss verschiedener organischer Verdünnungsmittel auf den Stofftransport bei der Extraktion von Zink(II) aus wässrigen, chloridischen Lösungen mittels des Kationentauschers Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure [1.4]. Als Verdünnungsmittel kamen Cyclohexan, Isododekan, Methylisobutylketon sowie Toluol zum Einsatz. Neben der Untersuchung von Verteilungsgleichgewichten war die Bestimmung des kontaktzeitabhängigen Stoffübergangsverhaltens der Zink(II)-Ionen an Einzeltropfen Gegenstand der Forschungen.

Im industriellen Bereich wird D2EHPA zum Beispiel in Kombination mit Kerosin und Isododekan zur selektiven Abtrennung von Zink(II) aus Laugen des CENIM-LNETI-Prozesses eingesetzt [1.5].

Die Extraktion von Zink(II) aus wässriger Lösung mittels D2EHPA ist Gegenstand einiger Untersuchungen. Ziele der Untersuchungen sind Aussagen zur Struktur des Metallkomplexes in der organischen Phase auf Basis von Verteilungsgleichgewichten

verdünnter Lösungen sowie Bestimmungen des Wassergehalts [1.6], [1.7]. Experimentaldaten kinetischer Messungen werden mit Modellrechnung verglichen [1.6], [1.8], [1.9], [1.10].

Als Verdünnungsmittel kommen n-Dodekan [1.6], n-Heptan [1.9], und Isododekan [1.8] zum Einsatz. Nicht direkt verfügbare Modellgrößen, wie z.B. Aktivitätskoeffizienten von Komponenten der organischen Phase, werden zum Teil aus Gleichgewichtsdaten rückgerechnet [1.11].

Grimm und Kolarik führten Untersuchungen zur Struktur des organischen Zink(II)-Komplexes in n-Dodekan, Benzol und Ethylenglykol durch [1.12], [1.13], [1.14]. Auf der Basis spektroskopischer Untersuchungen nehmen sie eine tetraedrische Struktur an; hochpolymere Strukturen in Gegenwart unkomplexierten Extraktionsmittels werden von den Autoren ausgeschlossen [1.14]. Das Verhältnis von Zink(II) zu D2EHPA im organischen Metallkomplex wird in der Literatur mit eins zu drei oder eins zu vier angenommen [1.6], [1.7].

Untersuchungen zur Auslegung von Extraktionskolonnen hatten den Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und Modellierungen am System  $\text{ZnSO}_4$  / D2EHPA / n-Dodekan [1.15] und  $\text{ZnSO}_4$  / D2EHPA / n-Heptan zum Gegenstand [1.16].

Urtiaga [1.17] untersuchte die Extraktion von Cadmium aus phosphorsauer Lösung mit dem Komplexbildner Aliquat 336 (30 v/v% Aliquat 336, 30 v/v% Isododekan, 40 v/v% Kerosin) in Liqui- Cel Hohlfasermodule. Die Regenerierung des beladenen Extraktionsmittels im angekoppelten Reextraktionsschritt erfolgt mit Wasser.

Alonso [1.18] führte für den Prozess der Cr(VI)-Rückgewinnung aus realen Galvanikabwässern mit Aliquat 336 als Extraktionsmittel sowohl eine experimentelle als auch theoretische Analyse durch. Für den gekoppelten (Extraktion/Reextraktion) Prozess werden Liqui-Cel Hohlfasermodule eingesetzt, wobei die organische Phase in beiden Verfahrensschritten (Extraktion/Reextraktion) durch den Mantelraum strömt.

Juang [1.19] untersuchte die Extraktion von Cu(II) aus einer wässrigen EDTA-Lösung mit Aliquat 336 als Komplexbildner. Die wässrige Phase wird durch die Hohlfaser des Liqui-Cel Moduls gepumpt.

Daiminger [1.20] untersuchte getrennt die beide Verfahrensschritte Extraktion und Reextraktion im System Zink, Wasser / DEPA, Solvent bzw. Solvent, DEPA / Schwefelsäure. Dabei werden Parallelstrom- als auch Liquid-Cel Kreuzstrommodule verwendet.

Stöhr, Bartosch, Kieffer und Höll [1.21] untersuchten die Trennung von Schwermetallgemischen durch parametrisches Pumpen mit Variation des pH-Wertes. Ihre Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Beim Einsatz stark saurer Kationenaustauscher ermöglichen Zitronensäure und mit etwas geringerer Wirksamkeit Weinsäure eine gute Trennung von Systemen mit einem anderen Metall, das sehr stabil Komplexe bildet.
- Schwach basische Austauscher in Verbindung mit der Zugabe eines geeigneten Komplexbildners ermöglichen eine außerordentlich wirksame Trennung von Gemischen, bei denen das schwächer komplexierte Metall als reine Komponente übrig bleibt.
- Schwach basische Austauscher ermöglichen auch eine Trennung ohne Zusatz von Komplexbildner. Dabei kann insbesondere Kupfer gut aus Mischungen mit schwächer sorbierten Metallspecies entfernt werden.

Yun et al. [1.22] untersuchten die Extraktion von Kupfer II und Chrom VI in Hohlfaser-Modulen mit dem Komplexbildner 5-20% v/v LIX 84 verdünnt in n-Heptan und 30% v/v TOA (Tri-n-Octylamin) verdünnt in Xylol. Jedes Metall wurde individuell getrennt. Ein mathematisches Modell wurde entwickelt, um die Kinetik bei der Extraktion zu beschreiben.

Geist, Plucinski und Nitsch [1.23] modellierten die Multikationenkoextraktion in Hohlfaser-Modulen auf der Basis von kinetischen Messungen und Gleichgewichtsdaten. Die Ergebnisse in ihrer Arbeit bilden die Grundlagen für die Auslegung eines kontinuierlichen Verfahrensprinzips (Kopplung von Extraktion und

Reextraktion durch Kreislaufführung der organischen Phase) zur Abtrennung von verdünnt vorliegenden Schwermetallen bei gleichzeitiger hoher Aufkonzentrierung.

## Stoffaustauschkinetik

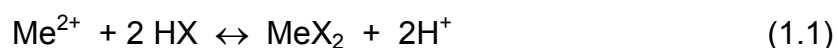
Die Klärung der Kinetik der Reaktion bei der Flüssig-flüssig-Extraktion beinhaltet die Fragen nach:

1. dem Reaktionsort
2. dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang.

## Reaktionsort

Die Kenntnis des Ortes der chemischen Reaktion ist von entscheidender Bedeutung für die Behandlung der Stoffaustauschkinetik reaktiver Prozesse, da vom Reaktionsort die kinetischen Grundgleichungen und die Kopplungsbeziehungen komplexer Reaktionen abhängen [1.25].

Für die allgemeine Erläuterung wird die Flüssig-flüssig-Extraktion am Beispiel einer einfachen Metallionenextraktion betrachtet:



Für die Mehrzahl der chemischen Extraktion wird die Flüssig-flüssig-Phasengrenze als Reaktionsort postuliert. Der Nachweis solcher Aussagen ist jedoch oft problematisch. Grundsätzlich lässt sich feststellen:

1. Sind die Reaktionskomponenten jeweils nur in einer Phase löslich, so verbleibt als Reaktionsort nur die Phasengrenze. In diesem Fall spricht man von einer Grenzflächenreaktion. Abbildung 1.1 zeigt eine Grenzflächenreaktion.
2. Ist jedoch zumindest eine Reaktionskomponente in beide Phasen löslich, so kann sich die Reaktion auf das gesamte Volumen einer Phase



ausdehnen. In diesem Fall spricht man von einer Volumenreaktion. Abbildung 1.2 zeigt eine Volumenreaktion.

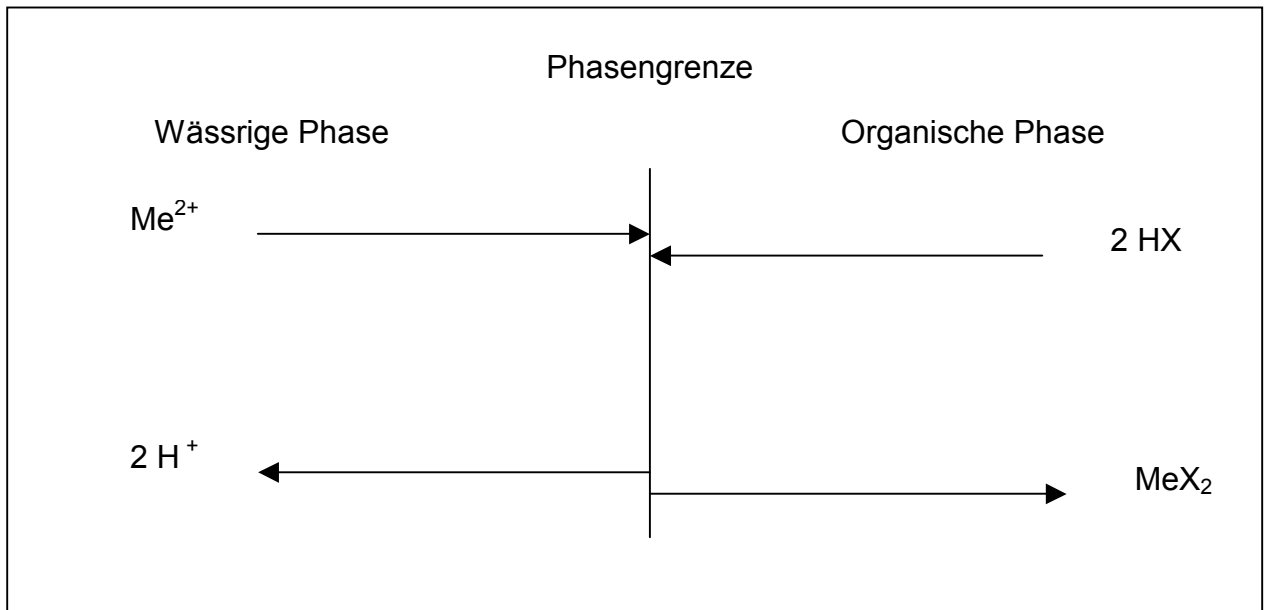


Abb. 1.1: Grenzflächenreaktion

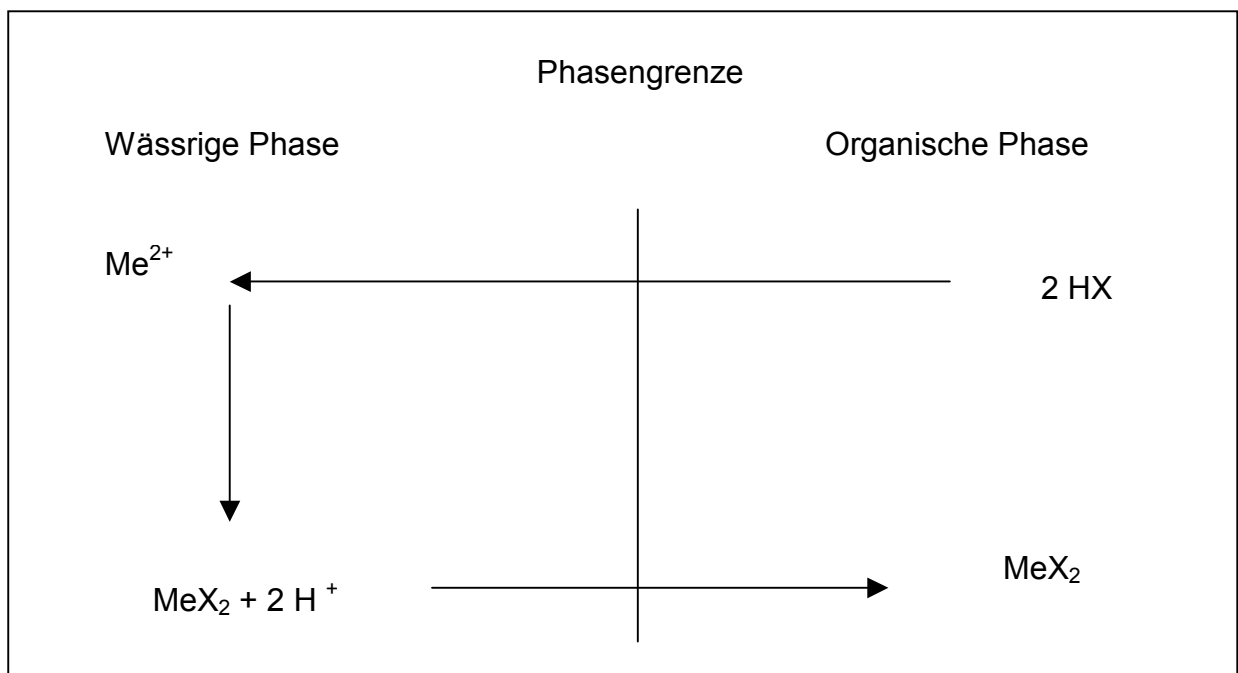
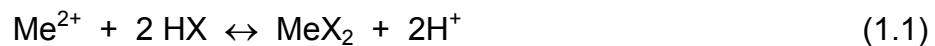


Abb. 1.2: Volumenreaktion

Bei der Bestimmung des Reaktionsortes stützt man sich auf experimentelle Resultate aus Stoffaustauschmessungen. Besonders die Größe der Phasengrenzfläche, die Konzentrationen der Reaktionskomponenten, das Volumen und die Strömung der Phasen sind von Interesse. Zur Klärung der Frage nach dem Reaktionsort eignen sich folglich Stoffaustauschmessungen bei variiertem Strömung (Rührzelle) und bei variiertem Austauschfläche (Tropfenschwarmapparatur).

## **Geschwindigkeitsbestimmender Schritt**

Betrachtet man einen reaktiven Stoffaustauschprozess, d.h. eine Kopplung aus Transport und Reaktion mit dem Reaktionsort Phasengrenze, so stellt sich neben der Frage nach dem Ort der Reaktion auch die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Drei Fälle sind dabei zu unterscheiden, die im Folgenden kurz charakterisiert werden. Zur anschaulichen Beschreibung der drei Fälle wird wieder eine einfache Metallionenextraktion mit dem Reaktionsort an der Phasengrenze angenommen:



Der dargestellte Fall in Abbildung 1.3 zeigt einen reaktionslimitierten Prozess. Der An- und Abtransport der Reaktionsteilnehmer zur Phasengrenze ist wesentlich schneller als die chemische Reaktion. An der Phasengrenze herrscht Ungleichgewicht. Die Differenz zwischen der Grenzflächen- und der Bulkkonzentration ist vernachlässigbar gering:

$$C^* \approx C \quad (1.2)$$

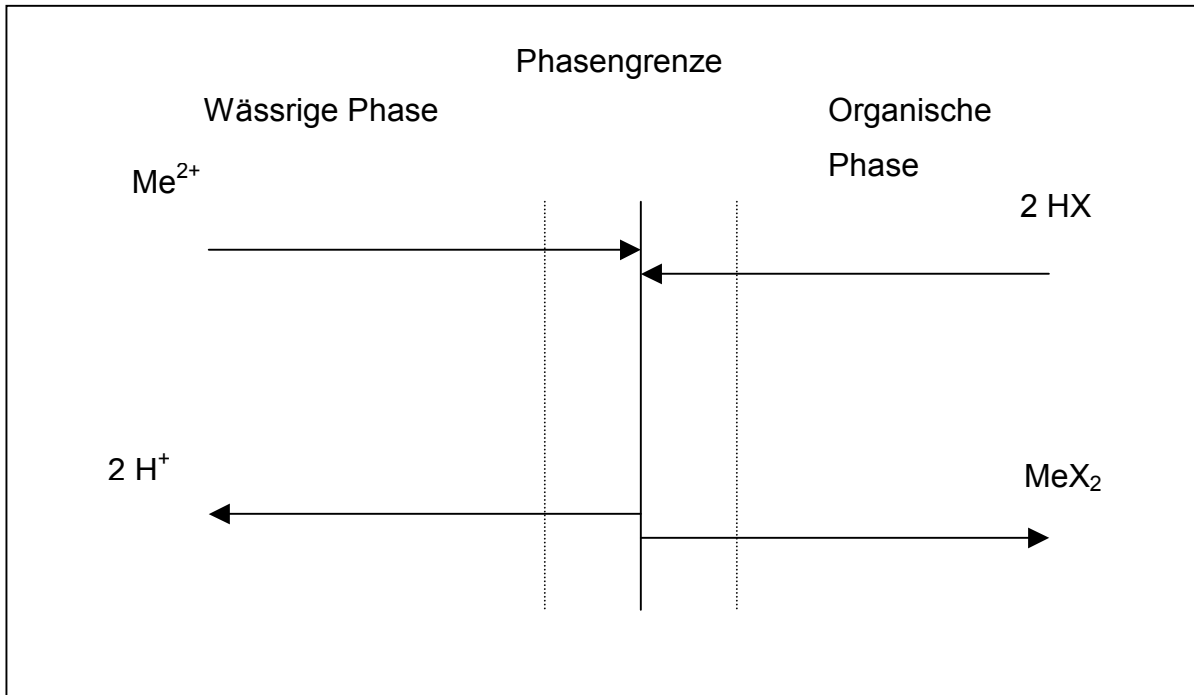


Abb. 1.3: Reaktionslimitierter Prozess

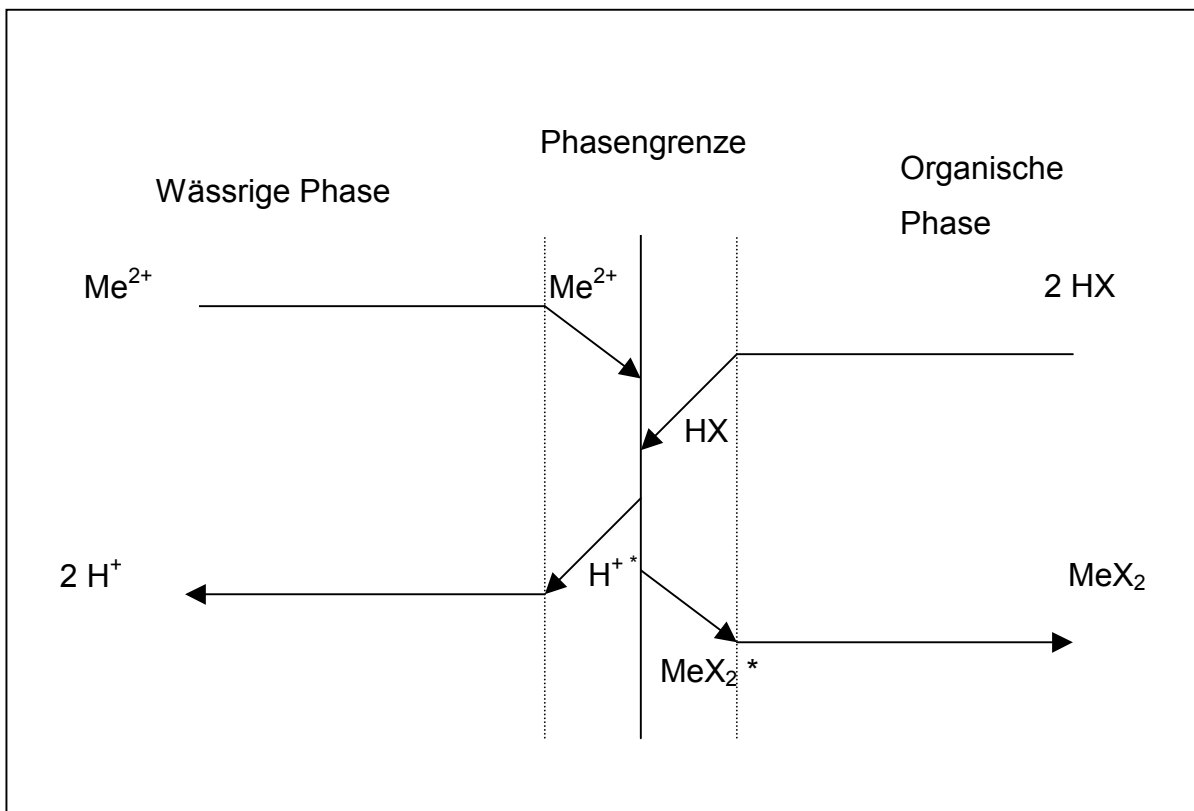


Abb. 1.4: Transportlimitierter Prozess

Der in Abbildung 1.4 dargestellte Fall zeigt einen transportlimitierten Prozess. Die Reaktion an der Phasengrenze ist wesentlich schneller als der An- und Abtransport der Komponenten zur Grenzfläche. Am Reaktionsort herrscht Gleichgewicht, d. h. am Reaktionsort Grenzfläche sind die Grenzflächenkonzentrationen Gleichgewichtskonzentrationen. In Analogie zum Massenwirkungsgesetz kann die Gleichgewichtskonstante der Reaktion formuliert werden:

$$K = \frac{MeX^* H^{*2}}{Me^* HX^{*2}} \quad (1.4)$$

Der dritte und allgemeinere Fall ist unter den Begriff Mischkinetik einzuordnen. Darunter versteht man, dass der Prozess sowohl durch den Transport als auch durch die chemische Reaktion dirigiert wird.

## Rührzelle

Zur Klärung, welcher geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei einem reaktiven Stoffaustauschprozess vorliegt, ist die Untersuchung der Reaktion bei gleichzeitiger Variation der Strömung sinnvoll [1.26]. Als geeignete Stoffaustauschapparatur bietet sich die Rührzelle an. Sie ist schematisch in Abbildung 1.5 dargestellt [1.27]. Die beiden Phasen (wässrige und organische Phase) des zu untersuchenden Stoffsystems werden in der Rührzelle überschichtet. Der Stoffstrom zwischen den Phasen wird in Abhängigkeit der mit der Drehzahl der Rührer variablen Strömung gemessen. Die Rührzelle ermöglicht Aussagen über die Limitierung der untersuchten Stoffaustauschreaktion. Sie zeichnet sich durch eine definierte Phasengrenzfläche, gut durchmischte Phasenkerne und durch die Möglichkeit, den Strömungszustand an der Phasengrenze über die Rührerdrehzahl zu variieren, aus. Mit dieser Apparatur kann man zur Aussage über die Strömungsabhängigkeit der Stofftransferraten gelangen. Untersucht man reaktive Stoffaustauschsysteme in empirisch kalibrierten Rührzellen und trägt die gemessenen Transferraten über der Rührerdrehzahl auf, so kann man die beschriebenen Grenzfälle und die Mischkinetik aus solchen Auftragungen durch ihre typischen Verläufe erkennen.

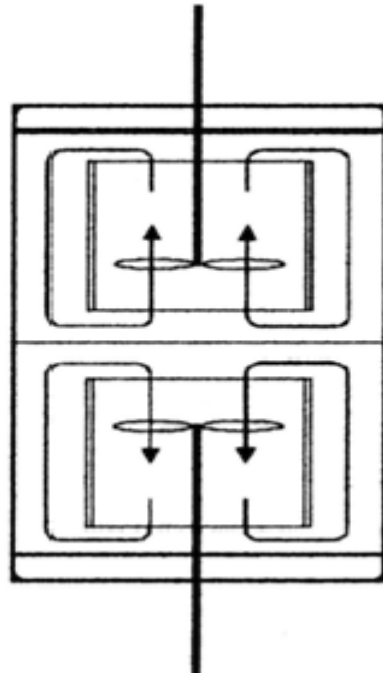


Abb. 1.5: Schematische Darstellung der Rührzelle [1.29]

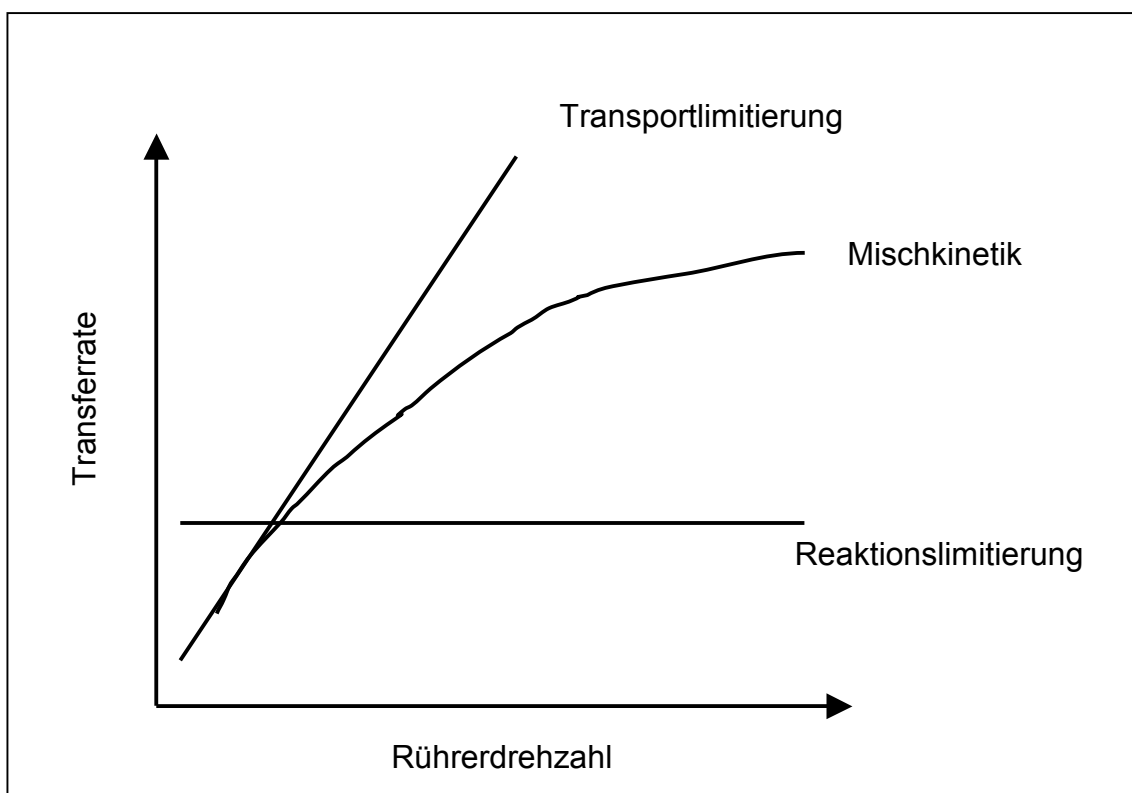


Abb. 1.6: Stoffübergangsraten als Funktion der Strömung

Abbildung 1.6 zeigt die Stoffübergangsraten als Funktion der Strömung. Unter empirisch kalibriert versteht man in diesem Zusammenhang, dass die lineare Abhängigkeit der Transferraten von der Strömung des Rührzellentyps für transportbestimmte Prozesse an bekannten, einfachen Testsystemen überprüft worden ist. Steigt die gemessene Transferrate mit der Rührerdrehzahl an, so handelt es sich um einen transportlimitierten Prozess. Zeigt sich die Transferrate weitgehend unbeeinflusst von der Strömung, so kann man auf Reaktionslimitierung schließen.

Dieser Identifizierung der Limitierung liegt der Sachverhalt zugrunde, dass transportbestimmte Prozesse strömungsabhängig sind, während eine Limitierung durch chemische Reaktion von der Strömung unabhängig sein muss.

## **1.3 Vorgehensweise**

Diesem vorliegenden einführenden Kapitel folgt in Kapitel 2 ein Überblick über die reaktive Flüssig-flüssig-Extraktion, Apparate und Verfahren der Extraktion werden vorgestellt. Die theoretischen Grundlagen werden im Kapitel 3 behandelt. In Kapitel 4 werden das Stoffsystem und die verwendeten Partikelsorten beschrieben. Kapitel 5 behandelt die Versuchsdurchführung und Messmethode. Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten und Modellierung werden in Kapitel 6 ausführlich diskutiert und in Diagrammen dargestellt. Ein Vergleich der Experimentaldaten der verschiedenen Partikelsorte erlaubt eine Bewertung und interessante Schlussfolgerungen über die Vorgänge im Festbettextraktor bei der Extraktion. Abschließend werden in Kapitel 7 die wichtigsten erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst

## 2 Reaktive Flüssig-flüssig-Extraktion

Die extraktive Stofftrennung basiert auf der unterschiedlichen Verteilung einer oder mehrerer gelösten Komponenten zwischen zwei flüssigen Phasen (Wasserphase / Solventphase), welche eine breite Mischungslücke aufweisen müssen. Ziel des Verfahrens ist die von Verteilungsgewicht bestimmte Abtrennung einer oder mehrerer Komponenten. Sofern das maßgebende Verteilungsgleichgewicht nur durch unterschiedliche Wechselwirkung der Komponenten mit den beiden Lösungsmitteln bestimmt ist, spricht man von physikalischer Extraktion. Als Beispiel sei hier die Extraktion von Essigsäure aus Wasser durch Kontakt mit Diethylether genannt. Die nach Extraktion von Essigsäure abgereicherte Wasserphase wird als Raffinat, die mit Essigsäure angereicherte Diethyletherphase als Extrakt bezeichnet.

### 2.1 Metallsalzextraktion

Die Metallsalzextraktion ist die so genannte chemische Extraktion und ist technisch wesentlich bedeutsamer. Sie ist dadurch charakterisiert, dass der Phasenwechsel von Metall-Ionen durch einen wasserunlöslichen, solventseitig gelösten Komplexbildner bewirkt wird, der üblicherweise an der Phasengrenze mit den Metall-Ionen reagiert, mit der Folge einer Anreicherung des Wertstoffes in der Solventphase. Abbildung 2.1 stellt das Prinzip der Metallsalzextraktion dar. Verschiedene Lösungsmittel mit funktionellen Gruppen können mit Metallsalzen selektiv Komplexe eingehen. Metallverbindungen können somit aus wässriger Lösung extrahiert und angereichert werden. Mit dem Zwang, ärmere Erze zu verwerten, wird die Metallsalzextraktion an Bedeutung gewinnen. Die Selektivität der Komplexbildung erlaubt die Trennung verschiedener schwer trennbarer Mischungen. Beispiele sind die Trennung Zr/Hf und das Purexverfahren zur Trennung von U, Pu und Spaltprodukten.

Die Metallsalzextraktion kann dazu dienen:

- ein Metall von Begleitelementen zu reinigen,
- ein gelöstes Metall aufzukonzentrieren

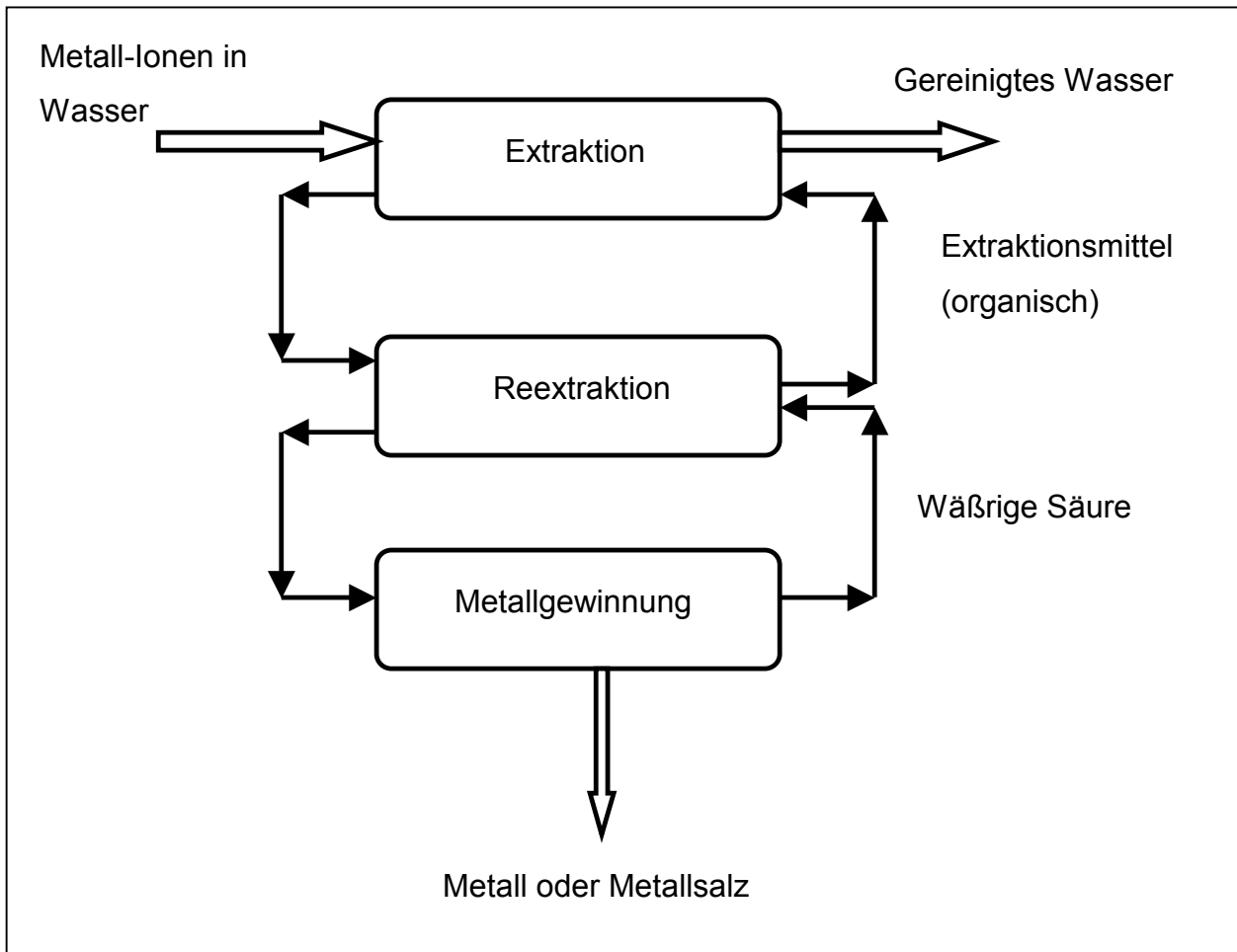


Abb. 2.1 Prinzip der Metallsalzextraktion [2.1]



## 2.2 Apparate und Verfahren

Extraktoren werden in der Regel kontinuierlich betrieben. Nachfolgend sollen die alternativen Verfahren der Extraktionsführung in der Extraktionskolonne, in der Extraktionsbatterie (Mixer-Settler-Extraktor) und im Zentrifugalextraktor charakterisiert werden.

### 2.2.1 Kolonnen

Die Extraktionskolonnen gleichen im Prinzip den Kolonnen der Gegenstromdestillation. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht zu den verschiedenen Bauformen.

mit ruhenden Einbauten	mit Pulsation	mit bewegten Einbauten
Sprühkolonnen	Pulsationskolonne mit Füllkörper	Rührkolonnen
Füllkörperkolonnen	Pulsationskolonne mit Siebböden	Drehscheibenkolonnen
Siebbodenkolonnen		Quirlkolonnen
Kaskadenbodenkolonnen		

Tabelle 2.1: Bauformen von Extraktionskolonnen [2.3]

Abbildung 2.3 zeigt eine pulsierte Kolonne. Im Falle einer pulsierten Siebbodenkolonne z.B. wird beim Aufwärtshub die leichte Phase durch den Siebboden gedrückt, wodurch es zur Tropfenneubildung mit nachfolgender Koaleszenz an der Unterseite des darüber befindlichen Siebbodens (Kompensation von Tensideffekten, die zu starren Tropfen führen) kommt. Abbildung 2.2 zeigt die Tropfenneubildung und Koaleszenz in einer Siebbodenkolonne. Beim Gegenhub (abwärts) wird die kontinuierliche Phase durch die Siebböden und Koaleszenzschichten gedrückt. Die Pulsationsfrequenz entspricht dabei der reziproken Steigzeit der Tropfen.

Der Hauptvorteil von Extraktionskolonnen ist, dass sich mehrere Trennstufen in einem Apparat realisieren lassen, wobei die Phasentrennung nur einmalig am Kopf (leichte Phase dispergiert) oder am Fuß (schwere Phase dispergiert) erforderlich ist. Somit ist mit zunehmender Stufenzahl für eine gewünschte Separation der Gegenstromkolonne gegenüber dem Mixer-Settler der Vorzug zu geben. Nachteilig ist, dass das Phasenverhältnis nur bis höchstens 5:1 gesteigert werden kann, weil es durch das sogenannte Fluten der Kolonne begrenzt ist. Desweiteren besteht an jedem Kolonnenquerschnitt Nichtgleichgewicht zwischen den Phasen, sodass die Auslegung durch die anspruchsvolle Stoffübergangskinetik (Überlagerung von chemischen Reaktionen, Transportprozessen und Rückvermischung) insbesondere bei chemischer Extraktion äußerst komplex ist. Im Regelfall erfolgt die Auslegung auf empirischem Wege. Über die gemessenen Konzentrationsprofile ist das Höhenäquivalent einer Stufe (HETS-Wert Height Equivalent of a Theoretical Stage) und damit die benötigte Kolonnenhöhe bestimmbar.

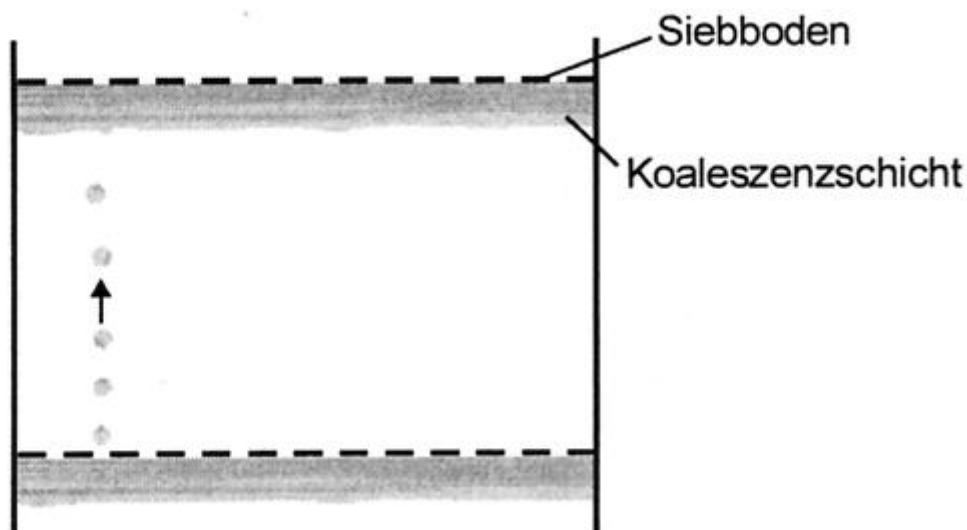


Abb. 2.2: Tropfenneubildung und Koaleszenz in einer Siebbodenkolonne

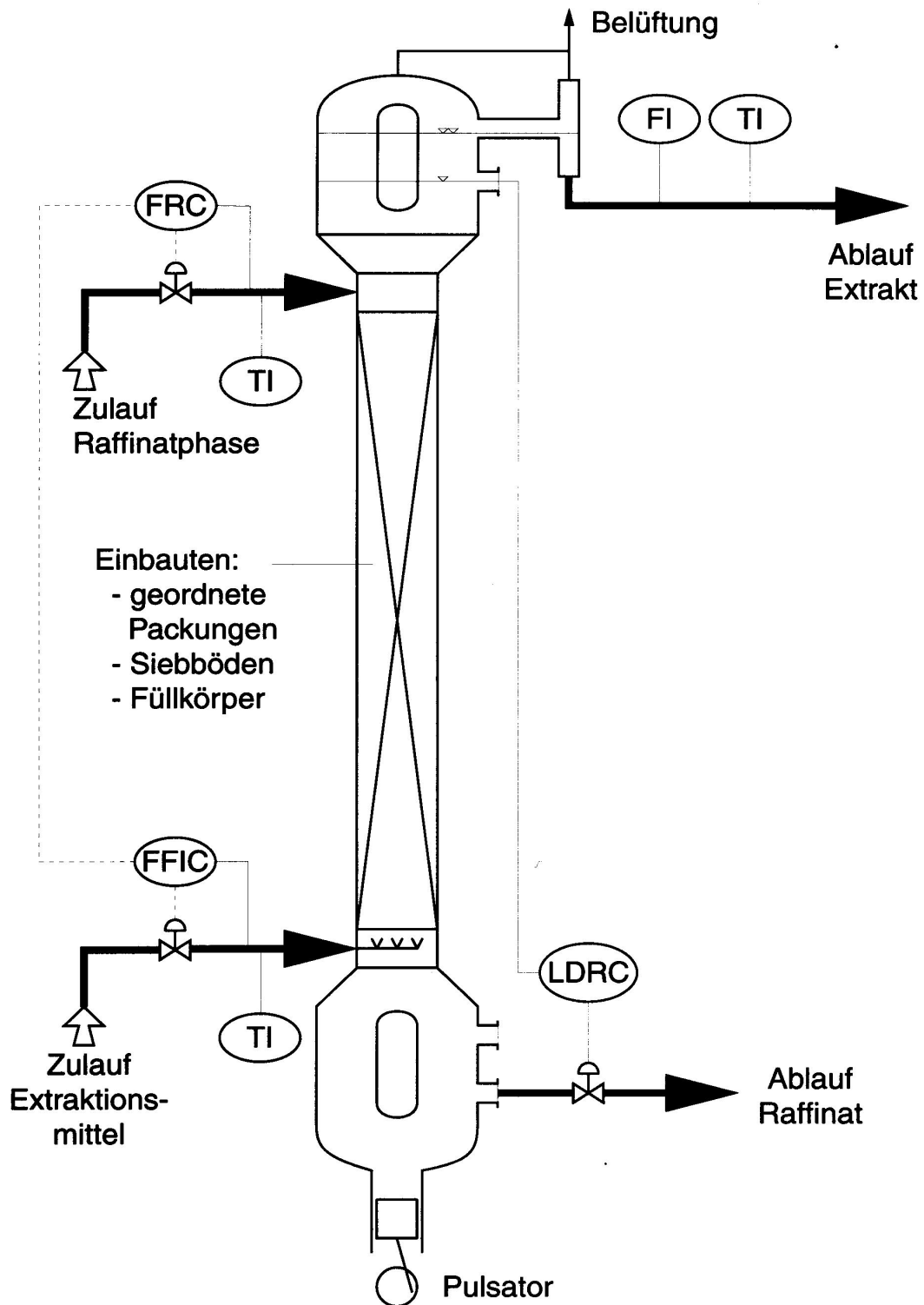


Abb. 2.3: Pulsierte Kolonne

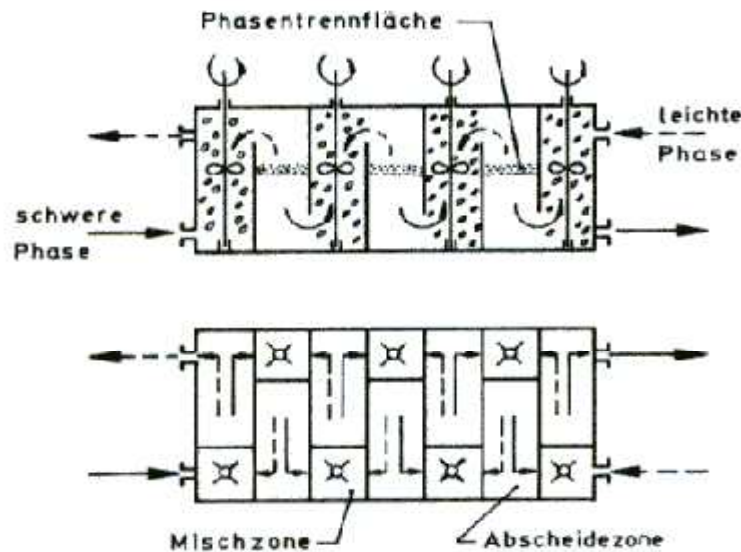


Abb. 2.4: Mehrstufiger Mischer-Scheider in Kastenbauweise

## 2.2.2 Extraktionsbatterien

Eine n-stufige Extraktionsbatterie oder Extraktionskaskade besteht aus n hintereinandergeschalteten Mischer-Scheider-Paaren (Mixer-Settler-Extraktor), in denen Vermischen mit Stoffaustausch und Trennen beider Phasen nach Gleichgewichtseinstellung räumlich getrennt und ohne Stufen-Rückvermischung stattfinden. Die Wirksamkeit der Mischer-Scheider-Paare  $n_{th}/n_{pr}$  liegt im Bereich 0,85 ... 1. Als Mischer können auch Turbinenrührer, Kreisel- oder Strahlpumpe, Venturi-Rohre und Ultraschallgeber an die Stelle der Rührwerke treten. Pumpen fördern das Extraktionsgut im Gegenstrom zum Extraktionsmittel durch die Batterie. Abbildung 2.4 zeigt einen mehrstufigen Mischer-Abscheider in Kastenbauweise. Extraktionsbatterien mit bis zu 5 Trennstufen haben sich in der Chemieindustrie neben Extraktionskolonnen und Zentrifugalextraktoren – trotz größeren Material- und Platzbedarfs – für hohe Durchsatzleistungen gehalten, da für eine Trennaufgabe oft nur wenige Trennstufen nötig sind und dadurch die Anlagekosten erträglich bleiben.

Zunehmend wird die platzsparende Kasten- und Turmbauweise der Mischer-Scheider-Batterien angestrebt, beispielsweise im Lurgi-Turmextraktor und Denver-Kastenextraktor, in denen eine Mischer-Scheider-Stufe etwa 0,6 m Höhe einnimmt. Nachfolgend sind die Vorteile und Nachteile der Mischer-Scheider-Batterien aufgelistet.

### **Vorteile**

- Erweiterungsfähigkeit
- Einstellen optimaler Dispersionsgrade und Verweilzeiten
- Große Belastungsbereiche, extreme Phasenverhältnisse
- Mitverarbeitung geringer Feststoffanteile

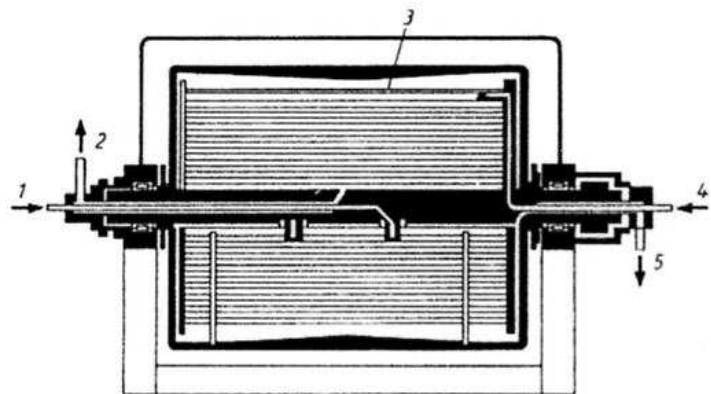
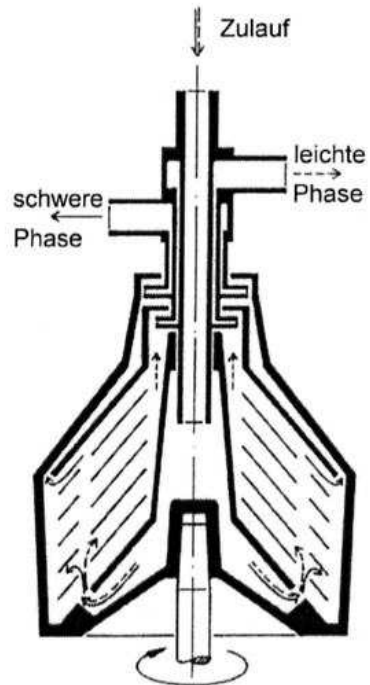
### **Nachteile**

- Große Betriebsinhalt (Holdup), hohe Lösemittelkosten
- Hoher Energie- und Regelaufwand
- Mögliche Rückvermischung durch Kreisströmungen

## **2.2.3 Zentrifugalextraktoren**

In Zentrifugalextraktoren erfolgt das Vermischen und Trennen der beiden Phasen mit Hilfe der Zentrifugalkraft, dadurch können im Gegensatz zu Mixer/Settler und Kolonne auch Systeme bearbeitet werden, die zur Emulsionsbildung neigen oder nur einen geringen Dichtunterschied aufweisen [2.4]. Auch der Bereich, in dem das Phasenverhältnis variiert werden kann, ist wesentlich größer als bei Kolonnen. Die Zentrifugalextraktoren lassen sich in zwei Gruppen einteilen, solche mit festen Stufenzahlen (z.B. Bauart Westfalia Abb.2.5) und Differenzialextraktoren (z.B. Bauart Podbielniak Abb. 2.5), die je nach chemischem System im Schnitt 4-10 theoretische Trennstufen [2.3] aufweisen.

Von Nachteil sind der große Energiebedarf (je Bautyp ca. 3-30 kW [2.3]) und die hohen Investitionskosten, weshalb Zentrifugatoren bisher vor allen in der Pharmaindustrie zum Einsatz kommen.



- 1 „Feed“
- 2 Extrakt
- 3 Spiralbandrotor
- 4 Extraktionsmittel
- 5 Raffinat

Abb. 2.5: Zentrifugalextraktoren nach Westfalia (links) und Podbielniak (rechts) [2.3]

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Stoffübertragung

Bei der Stoffübertragung spielen naturgemäß Konzentrationen eine große Rolle. Wenn Stoff übertragen wird, können sich die verschiedenen Komponenten relativ zueinander, relativ zu einer makroskopischen Strömung sowie relativ zu festen Koordinaten bewegen. Geschwindigkeiten sind Vektoren und somit durch Größe und Richtung gekennzeichnet.

#### 3.1.1 Ficksche Diffusion

Für Berechnungen der Transportvorgänge zur Prozessauslegung verwendet man zugängliche Größen wie z.B. Konzentration anstelle von chemischen Potentials. In einem betrachteten Bilanzvolumen treten vereinbarungsgemäß keine Gradienten in Temperatur und Druck auf. Gradienten des chemischen Potentials  $\mu_i$  können zu Transport, Differenzen des chemischen Potentials zu Produktion oder Vernichtung von Materie führen. Die Komponentenbilanzgleichung, aufgestellt für die Komponente  $i$  in einem Merkomponentensystem über die molare Konzentration  $c_i$ , lautet:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}[c_i \vec{v}_i] + \zeta \quad (3.1)$$

Sie besagt, dass Zu- oder Abnahmegeschwindigkeit der Konzentration  $c_i$  in einem betrachteten Volumenelement gleich der lokalen Produktion  $\zeta$  abzüglich der Quelldichte des Flusses  $\text{div}[c_i \vec{v}_i]$  der Komponente  $i$  ist. In die lokale Produktion fließen gemäß

$$\zeta = \sum_{j=1}^k v_{ij} \frac{\partial \phi_j}{\partial t} \quad (3.2)$$

die stöchiometrischen Koeffizient  $\nu_{ij}$  und die Reaktionslaufzahlen  $\phi_i$  des Stoffs  $i$  ein. Zur Behandlung von Stofftransportproblemen ist eine Partikelbezugsgeschwindigkeit zu wählen, da es in Mehrkomponentensystemen neben der makroskopischen Bewegung eines Volumenelements (Konvektion) auch zu Relativbewegungen der einzelnen Teilchenarten zueinander (Diffusion) kommen kann. Prinzipiell ist die Partikelbezugsgeschwindigkeit frei wählbar, von den in der Literatur [3.1] verwendeten sind die mittlere molare Geschwindigkeit  $\vec{v}^*$  und die mittlere Volumengeschwindigkeit  $\vec{v}$  für diese Arbeit von Relevanz.

Mit Molenbruch  $x_i$  und partiellem Molvolumen  $\bar{V}_i$  der Teilchenart  $i$  folgen

$$\vec{v}^* = \sum_{i=1}^k x_i \vec{v}_i \quad (3.3)$$

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^k c_i \bar{V}_i \vec{v}_i \quad (3.4)$$

Die Quelldichte des Flusses in Gleichung (3.1) kann in Diffusions- und Konvektionsterm aufgespalten werden:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \left[ c_i (\vec{v}_i - \vec{v}^*) \right] - \operatorname{div} (c_i \vec{v}^*) + \zeta \quad (3.5)$$

Der Diffusionsstrom

$$J_i = -\sum_j L_{ij} X_j \quad i, j = 1, 2 \dots k \quad (3.6)$$

kann über einen linearen Ansatz in das verallgemeinerte 1. Ficksche Gesetz

$$J_i = c_i [\vec{v}_i - \vec{v}^*] = -\sum_{j=1}^{k-1} D_{ij} \nabla c_j \quad (3.7)$$



überführt werden. Der Ficksche Ansatz setzt den Diffusionsstrom über die Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  in Bezug zu den Konzentrationsgradienten der in Lösung befindlichen Komponenten. Neben dem Fickschen Ansatz kann Stofftransport auch über die Stefan-Maxwell-Theorie beschrieben werden.

Hierbei wird die auf ein Molekül der Komponente  $i$  wirkende, den Stofftransport treibende Kraft in Bezug zu den Reibungskräften gesetzt, die auf das Molekül infolge seiner Bewegung wirken. Der Diffusionsstrom in Matrizenschreibweise ergibt sich dann zu

$$\vec{J} = -B^{-1}\Gamma\nabla(c) \quad (3.8)$$

Die Matrix  $B$  enthält die maxwellschen Diffusionskoeffizienten, die Matrix  $\Gamma$  die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten. Vergleich mit Gleichung (3.7) liefert die Beziehung zwischen Fickschen und Maxwellschen Diffusionskoeffizienten zu  $D = B^{-1} * \Gamma$  [3.2], [3.3].

Findet innerhalb des betrachteten Volumenelements keine chemische Reaktionen statt, so folgt  $\zeta = 0$  und Gleichung (3.5) vereinfacht sich mit Gleichung (3.6) zu

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\sum_{j=1}^{k-1} D_{ij} \nabla c_j + \text{div}(c_i \vec{v}^*) \quad (3.9)$$

### **3.1.2 Instationäre Diffusion bei überlagerter laminarer Strömung in einem Rohr**

Diffusions- und Strömungsvorgänge können sich überlagern. Taylor hat für die Überlagerung von Diffusion und laminarer Rohrströmung in binären Systemen ohne chemische Reaktion eine analytische Lösung von Gleichung (3.9) und darauf aufbauend eine Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten entwickelt [3.12],[3.13]. Price entwickelte die analytische Lösung von Gleichung (3.9) für ternäre Systeme [3.14]. Bei Auftreten einer laminaren Rohrströmung in inkompressiblen Medien sind die Strömungsgeschwindigkeiten in Richtung der Koordinaten  $r$  und  $\varphi$

sowie der Gradient der Strömungsgeschwindigkeit in Richtung der Koordinate  $z$  Null. Der Konvektionsterm aus Gleichung (3.9) reduziert sich daher zu

$$\operatorname{div}(c_i \vec{v}^*) = \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial (c_i v_r^* r)}{\partial r} + \frac{\partial c_i v_\phi^*}{\partial \phi} + \frac{\partial (c_i v_z^* r)}{\partial z} \right] = v_z^* \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (3.10)$$

Im stationären Zustand stellt sich dann das Geschwindigkeitsprofil der laminaren Rohrströmung mit der mittleren Geschwindigkeit  $v^*$  als Bezugsgröße

$$v_z^*(r) = v \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (3.11)$$

ein.

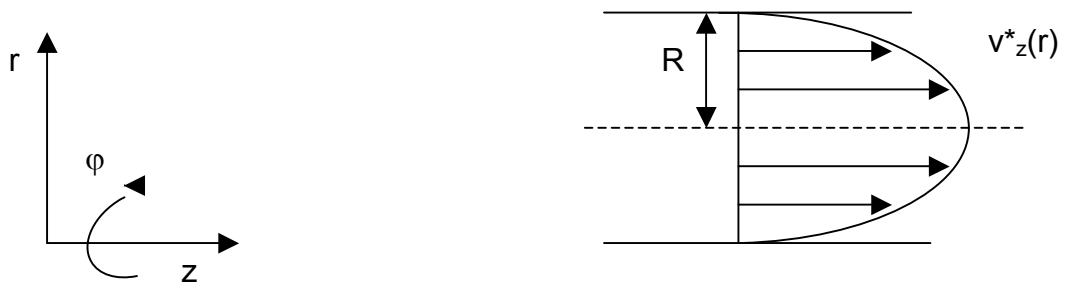


Abb. 3.1: Laminare Rohrströmung

Ein in der Strömung angenommenes Konzentrationsprofil sei symmetrisch zur  $z$ -Achse. Bei Verwendung der in Abb. 3.1 skizzierte Zylinderkoordinaten treten in Richtung der Koordinaten  $\phi$  keine Gradienten auf. Mit dem ersten Fickschen Gesetz folgt dann für den Diffusionsterm in Gleichung (3.9)

$$\operatorname{div}[(\vec{v}_i - \vec{v}^*)] = \operatorname{div}\left[-\sum_{j=1}^{k-1} D_{ij} \nabla c_j\right] = \operatorname{div}\left[-\sum_{j=1}^{k-1} D_{ij} \begin{bmatrix} \frac{\partial c_j}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial c_j}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial c_j}{\partial z} \end{bmatrix}\right] \quad (3.12)$$

$$= -\sum_{j=1}^{k-1} D_{ij} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right] \quad (3.13)$$

Aus den Gleichungen (3.9), (3.10), (3.11), (3.12), (3.13) resultiert die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum_{j=1}^{k-1} D_{ij} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right] - v \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (3.14)$$

Diese Gleichung lässt sich unter den nachfolgend dargestellten Randbedingungen lösen. Die Bedingungen 2. und 3. stellen bereits die von Pratt und Wakeham [3.4] formulierten Bedingungen für eine gewinkelte Kapillare dar.

1. Transformation der ortsfesten Koordinate  $z$  in eine mit der Strömungsgeschwindigkeit  $v$  mitbewegte:

$$\xi = z - vt \quad (3.15)$$

2. Wahl von  $v$  so hoch, dass der Stofftransport durch axiale Diffusion gegenüber dem durch Konvektion verursachten vernachlässigt werden kann:

$$\frac{2vR}{D_{ij}} \gg 100 \quad (3.16)$$

3. Wahl von  $\nu$  so klein, dass der Stofftransport durch radiale Diffusion nicht durch laminare Strömung gestört wird:

$$t \geq \frac{3,5 R^2}{D_{ij}} \quad (3.17)$$

Bei Erfüllung der Kriterien (3.16) und (3.17) kann die axiale gegenüber der radialen Diffusion vernachlässigt werden.

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \gg \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (3.18)$$

Nach Einführung der dimensionslosen radialen Koordinate  $y = r/R$  und unter Verwendung der Koordinatentransformation (3.15) folgt dann die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \sum_{j=1}^{k-1} D_{ij} \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) - 2\nu(1-y^2) \frac{\partial c_i}{\partial \xi} \quad (3.19)$$

welche die instationäre Diffusion bei überlagerter Konvektion als Funktion der dimensionslosen Koordinate in radialer Richtung  $y$  und der mit mittlerer Strömungsgeschwindigkeit mitbewegten Koordinate  $\xi$  darstellt.

### 3.1.3 Instationäre Stoffübertragung an fluiden Phasen

Bei viele verfahrenstechnischen Prozessen erfolgt ein Stoffaustausch zwischen zwei Phasen. Die Phasengrenze wird in Modellansätzen meist als Unstetigkeitsstelle in den Systemeigenschaften z.B. Dichte, Viskosität, Konzentration angesehen. Der Verlauf der Konzentration der übergehenden Komponente weist dann an der

Phasengrenze einen Sprung auf. Dies kann durch die unterschiedlichen Löslichkeiten der Übergangskomponente in den beiden Phasen erklärt werden.

Literaturbekannte Modelle zur Beschreibung des Stoffübergangs an fluiden Phasengrenzen sind die Zweifilm-, die Penetrations- und Oberflächen-erneuerungstheorie [3.8] [3.9].

Die Zweifilmtheorie beschreibt den Stoffübergang unter stationären Bedingungen, während Penetrations- und Oberflächenenerneuerungstheorie einen instationären Stoffübergang voraussetzen.

Innerhalb eines sich kurzzeitig an der Grenzfläche befindlichen Volumenelements trete keine Konvektion auf, chemische Reaktionen werden vernachlässigt. Bei Beschränkung auf eine übergehende Komponente  $i$  wird die Mengenbilanz Gleichung (3.5) in das 2. Ficksche Gesetz überführt.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (3.37)$$

Mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} c_i(z=0, t=0) &= c_{i,0} \quad \text{und} \\ c_i(z=0, t>0) &= c_i^* \end{aligned}$$

folgt die Lösung zu

$$c_i = c_{i,0} + (c_i^* - c_{i,0}) \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{ij}t}}\right) \quad (3.38)$$

Die Penetrationstheorie postuliert, dass die Kontaktzeit an der Phasengrenze  $t$  für alle Volumenelemente gleich ist. Die in direktem Kontakt mit der Grenzfläche befindlichen Flüssigkeitselemente sein im stofflichen Gleichgewicht mit der anderen Phase. Unter diesen Annahmen und der Verwendung des 1. Ficksche Gesetzes erhält man den über die Kontaktzeit gemittelten Stoffstrom pro Flächeneinheit der Komponente  $i$ .

$$\dot{n}_i = \frac{1}{t} \int_0^t \left[ -D_{ij} \left( \frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{z=0} \right] dt = \beta_i (c_i^* - c_{i,0}) \quad (3.39)$$

mit

$$\beta_i = 2 \sqrt{\frac{D_{ij}}{\pi t}} = f\left(D_{ij}, \frac{1}{t}\right) \quad (3.40)$$

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  weist nach Gleichung (3.40) Abhängigkeiten vom Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  und der reziproken Kontaktzeit  $t$  auf.

## 3.2 Thermodynamisches Gleichgewicht

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche behandelten den extraktiven Stoffaustausch zweier Teilsysteme innerhalb eines ruhenden Gesamtsystems; da der Stoffaustausch hier nur unter sehr geringer Energieumsetzung vonstatten ging, konnte das Gesamtsystem in erster Näherung zusätzlich als geschlossen angesehen werden. Entsprechend Abb. 3.3 seien die Teilsysteme durch einen adiabaten, unbeweglichen und materieundurchlässigen Kolben voneinander getrennt. Zur Zeit  $t = 0$  werde der Kolben entfernt.

Teilsystem (1)	Teilsystem (2)
$T^{(1)}$	$T^{(1)}$
$p^{(1)}$	$p^{(2)}$
$\mu^{(1)}$	$\mu^{(2)}$

Abb.: 3.3 Teilsysteme bei der Extraktion

Die Teilsysteme (1) und (2) stehen im Gleichgewicht zueinander, wenn alle Austauschvorgänge an Materie, Energie und Impuls zum Erliegen gekommen sind. Für Impuls und Energie ist dies der Fall, wenn sich die Temperaturen und Drücke der Teilsysteme (1) und (2) angeglichen haben und alle Differenzen  $dT$  und  $dp$  zu null werden.

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (3.41)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} \quad (3.42)$$

Die frei Enthalpie

$$G = U - TS + pV \quad (3.43)$$

muss dann einen konstanten Wert annehmen und somit gilt:

$$dG = 0 \quad (3.44)$$

Aus

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (3.45)$$

und Gleichungen (3.41), (3.42) und (3.45) folgt

$$\sum_{i=1}^k (\mu_i^{(1)} dn_i^{(2)} + \mu_i^{(2)} dn_i^{(1)}) = 0 \quad (3.46)$$

### 3.3 Massenwirkungsgesetz und Nernstscher Verteilungssatz

Für das chemische Potenzial einer Komponente  $i$  wird der Ansatz

$$\mu_i = \mu_{i,0}(T, P) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (3.47)$$

gemacht [3.10]. Das chemische Standardpotenzial  $\mu_{i,0}$  wird in Nichtelektrolytlösungen auf den Zustand des Reinstoffes bezogen, in Elektrolytlösungen auf den Zustand der unendlich verdünnten Lösung.

Bei Ablauf einer chemischen Reaktion nach



Kommt es zu einem Umsatz von Ausgangsstoffen zu Endprodukten. Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt Gleichung (3.46); eliminiert man die Molmenge  $dn_i$  durch die stöchiometrischen Koeffizient  $\nu_i = dn_i/dn_1$  ( $dn_i$  : Molmenge Bezugskomponente A) und verwendet den Ansatz (3.47) für das chemische Potential, so folgt nach Zwischenrechnung das Massenwirkungsgesetz [3.10].

$$K^*(T) = \prod_{i=1}^k [\gamma_i x_i]^{\nu_i} \quad (3.48)$$

Im Fall rein physikalischer Verteilung einer einzigen Komponente  $i$  auf die beiden Phasen (1) und (2) werden die stöchiometrischen Koeffizienten wegen

$$dn_i^{(1)} = dn_i^{(2)} \quad (3.49)$$

Zu 1 bzw.  $-1$  und es folgt:

$$\frac{\gamma_i^{(2)} x_i^{(2)}}{\gamma_i^{(1)} x_i^{(1)}} = K_i^* \quad (3.50)$$

Für ausreichende Verdünnung werden die Aktivitätskoeffiziente  $\gamma_i$  zu eins. Gleichung (3.50) vereinfacht sich dann zum Nernstschen Verteilungssatz

$$\frac{x_i^{(2)}}{x_i^{(1)}} = K_i \quad (3.51)$$

### 3.4 Berechnung von Diffusionskoeffizienten

In der Praxis werden häufig empirische oder halb empirische Korrelationen verwendet, um Aussagen über die Größe von Diffusionskoeffizienten unter Bedingungen zu ermöglichen, für die keine Messwerte vorliegen. Die vermutlich auch wegen ihrer einfachen Anwendbarkeit am meisten verbreitete ist die Methode nach Wilke und Chang zur Berechnung binärer Diffusionskoeffizienten in unendlich verdünnter Lösung.



Ausgangspunkt der Entwicklung mehrerer empirischer Korrelationen zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung ist die Stokes-Einstein'sche Gleichung

$$D_{ij}^0 = \frac{\bar{k}T}{6\pi\eta_j R_i} \quad (3.52)$$

welche die Boltzmann-Konstante  $\bar{k}$ , den Radius  $R_i$  eines kugelförmig angenommenen Partikels sowie absolute Temperatur  $T$  und dynamische Viskosität  $\eta_j$  des Lösungsmittels berücksichtigt.

Wilke und Chang geben die Korrelation zu

$$D_{ij}^0 = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{(k_A M_j)^{0.5} T}{\bar{V}_i^{0.6} \eta_j} \quad (3.53)$$

Die in Gleichung (3.53) auftretende numerische Konstante besitzt eine Dimension, die Einheiten der zur Berechnung verwendeten physikalischen Konstanten sind daher zu spezifizieren. Man errechnet mit Gleichung (3.53) den Diffusionskoeffizienten  $D_i^0$  in  $\text{cm}^2/\text{s}$ , wenn die Molmasse  $M_j$  des Lösungsmittels in  $\text{g/mol}$ , seine Viskosität  $\eta_j$  in  $\text{mPas}$ , das molare Volumen der gelösten Substanz bei Normalsiedepunkt  $\bar{V}_i$  in  $\text{cm}^3/\text{mol}$  und die Temperatur in  $\text{K}$  angegeben werden. Die Größe des dimensionslosen Assoziationsfaktors  $k_A$  ist lösungsmittelabhängig. Für nichtassoziierende Lösungsmittel ist sein Wert 1.0, für Wasser 2.6 für Methanol 1.9 und Ethanol 1.5.

### 3.5 Stofftransport in Mehrkomponentensystemen

Bei Stofftransport in einem n-Komponentensystem treten gemäß Gleichung (3.7) Kopplungen zwischen den  $n - 1$  Mengenströmen auf. Eine Methode zur analytischen Lösung besteht in einer Transformation der  $n - 1$  Bilanzgleichung dergestalt, dass die Kopplungen zwischen den Stoffmengenströmen verschwinden. Nach Rücktransformation erlaubt das so erhaltene Gleichungssystem die Berechnung gekoppelter Stofftransportvorgänge. Die Transformation erfolgt für ternäre Systeme unter Verwendung von:

$$P = \begin{bmatrix} 1 & \frac{D_2 - D_{22}}{D_{21}} \\ \frac{D_1 - D_{11}}{D_{12}} & 1 \end{bmatrix} \quad (3.54)$$

Mit den Eigenwerten der Matrix der Diffusionskoeffizienten

$$D_1 = \frac{1}{2} \left[ D_{11} + D_{22} + \sqrt{(D_{11} + D_{22})^2 - 4(D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21})} \right] \quad (3.55)$$

$$D_2 = \frac{1}{2} \left[ D_{11} + D_{22} - \sqrt{(D_{11} + D_{22})^2 - 4(D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21})} \right] \quad (3.56)$$

Die molare Konzentration  $c_i$  werden über

$$\hat{c} = P^{-1} * c \quad (3.57)$$

in sogenannte Pseudokonzentration  $\hat{c}$  transformiert [3.11]

Die gekoppelten Bilanzgleichungen werden dadurch in eine gleiche Anzahl pseudobinärer, nicht gekoppelter Bilanzgleichungen überführt. Mathematische Form und analytischer Lösungsweg der entstehenden Gleichungen entsprechen denjenigen für binäre Systeme, statt der binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  sind jedoch die Eigenwerte der Diffusionskoeffizientenmatrix  $D_i$  einzusetzen, anstelle der

Konzentrationen  $c_i$  die Pseudokonzentration  $\hat{c}_i$ . Die Rücktransformation zur Bestimmung der interessierenden, realen Konzentrationsverläufe erfolgt durch

$$c = P * \hat{c} \quad (3.58)$$

Gekoppelte Stofftransportvorgänge können somit unter Verwendung der Eigenwerte der Diffusionskoeffizientenmatrix (3.55), (3.56) sowie von Pseudokonzentrationen (3.57) und Rücktransformation durch (3.58) berechnet werden.

Eine weitere Möglichkeit der Berücksichtigung der Stofftransportkopplungen in Systemen mit mehr als zwei Stoffen ist die Einführung effektiver Diffusionskoeffizienten [3.11]. Für den Diffusionsstrom der Komponente  $i$  im stationären Fall wird unter Verwendung eines effektiven Diffusionskoeffiziente  $D_{i,eff}$  der Ansatz

$$\vec{J}_i = -D_{i,eff} \nabla c_i \quad (3.59)$$

Gewählt;  $\vec{J}_i$  ist damit nur noch vom eigenen Konzentrationsgradienten abhängig. Vergleich mit Gleichung (3.7) führt zu

$$D_{i,eff} = \sum_{j=1}^{k-1} D_{ij} \frac{\nabla c_j}{\nabla c_i} \quad (3.60)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient der Komponente  $i$  beinhaltet den Hauptkoeffizienten  $D_{ii}$  und die über die Konzentrationsgradienten  $\nabla c_j$  gewichteten Kreuzkoeffizienten  $D_{ij}$ . Bei Verwendung dieses Ansatzes reduzieren sich die Berechnungsansätze wiederum auf diejenigen für binäre Systeme. Der binäre Diffusionskoeffizient  $D_{ij}$  ist jedoch durch den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{i,eff}$  zu ersetzen.

## 4 Stoffsysteme

### 4.1 Metallsalz

Im Rahmen dieses Projektes wurde das Zinksalz  $\text{ZnCl}_2$  (Merck, zur Analyse  $M = 136,28 \text{ g/mol}$ ) verwendet.

Zinkchlorid ist in Wasser so gut löslich, dass die Mol-Verhältnisse  $\text{H}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2$  durchaus kleiner als 2:1 sein können. Dieses Salz ist auch in Alkohol, Aceton und ähnlichen Donorsolventien relativ gut löslich.

Die Dissoziationsgleichung in wässriger Lösung lautet:



Aus der wässrigen Lösung, in der  $\text{ZnCl}_2$  als  $\text{H}_2[\text{ZnCl}_2(\text{OH})_2]$  vorliegt, kristallisiert Zinkchlorid als Tetrahydrat aus [4.1].

Strukturell bildet  $\text{ZnCl}_2$  eine dichteste Kugelpackung von  $\text{Cl}^-$ -Ionen mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen in tetraedrischen Lücken. Während Zinkchlorid in fester Phase Nichtelektrolytcharakter aufweist, leitet geschmolzenes Zinkchlorid wahrscheinlich infolge partieller Selbstionisation den elektrischen Strom relativ gut. Zinkchlorid schmeckt metallisch und lässt sich unzersetzt destillieren; es wirkt stark ätzend. Oberhalb  $28^\circ\text{C}$  kristallisiert Zinkchlorid aus wässriger Lösung wasserfrei aus, bei tieferen Temperaturen bildet es verschiedene Hydrate. Zinkchlorid wird durch Erhitzen von Zink im Chlorstrom oder durch Reaktion von Zinkoxid, -hydroxid, -carbonat oder -sulfid mit Salzsäure hergestellt. Zinkchlorid dient im Laboratorium als wasserabspaltendes Mittel. Infolge der Toxizität von Zink(II)-Verbindungen gegenüber Mikroorganismen wird Zinkchlorid als Holzimprägnierungsmittel eingesetzt. Weiterhin wird es im Zeugdruck, beim Löten und Beizen, in der Medizin für Ätztifte und Salben verwendet.

## 4.2 Extraktionsmittel

Zum Einsatz kam bei dieser Metallextraktion mit Zink das Extraktionsmittel Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (D2EHPA: Merck, zur Synthese). Diese Säure besteht aus einer phosphorsauren Gruppe und zwei längeren Kohlenwasserstoffketten und wird in der industriellen Praxis häufig eingesetzt [4.2].

D2EHPA kann als Monomer R-H oder Dimer R<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (siehe auch Kapitel 6.1) vorliegen. Abbildung 4.1 zeigt die Strukturformel der Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure .

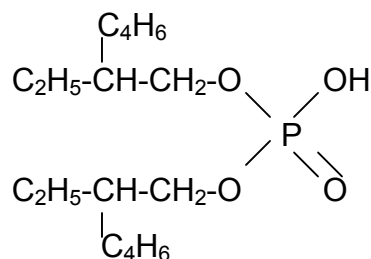


Abb. 4.1: Strukturformel von D2EHPA

## 4.3 Verdünnungsmittel

In Kombination mit dem Extraktionsmittel D2EHPA kam Isododekan als Verdünnungsmittel zum Einsatz. Isododekan besteht aus einer Mischung verschiedener Konstitutionsisomere des Dodekans, das der Nomenklatur entsprechend zwölf Kohlenstoffatome enthält. Hauptkomponente ist das 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan. Dodekan ist ein Alkan, das insgesamt 335 Isomere ausbilden kann. Wegen seiner minimalen Toxizität, Farblosigkeit und seiner geringen Geruchsintensität, der schnellen Verdunstung und daher guten Trocknung, der geringen Hautirritationen ist Isododekan als Lösungsmittel geeignet. Außerdem wird Isododekan in großen Mengen produziert und ist daher vergleichsweise billig. In der Tabelle 4.1 sind die Stoffdaten aufgelistet.

	D2EHPA (Merck)	Isododekan (Bayer AG)
Molmasse [kg/kmol]	322.43	170,34
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
Dichte (298,15 K) [kg/l]	0,97	0,74
Siedepunkt [K] (1,013 bar)	482,15	> 449,15
Löslichkeit in H <sub>2</sub> O (293,15) [g/l]	18	< 0,1
$\Delta n_{D,20}$	1,44	1,421
Dielektrizitätskonstante		2,002
Dipolmoment [Cm]		0
Löslichkeitsparameter $\delta_0$		16,0
Löslichkeitsparameter $\delta_d$		16,0
Löslichkeitsparameter $\delta_p$		0
Löslichkeitsparameter $\delta_n$		0

Tab. 4.1: Ausgewählte Reinstoffdaten der verwendeten organischen Substanzen

## 4.4 Verwendete Partikelsorten

Bei dieser Arbeit wurden verschiedene Polymerpartikeln der Firma Membrana GmbH (Accurel Systems) eingesetzt. Nachfolgend werden die Eigenschaften der benutzten Polymerpartikeln erläutert. Die Stoffdaten in Bezug auf Polymerpartikeln sind in der Tabelle 5.1 aufgelistet.

### 4.4.1 Polyamide (PA)

Sie gehören zu den thermoplastischen Kunststoffen mit teilkristallinem Gefüge und besitzen aufgrund ihrer Struktur hervorragende mechanische Eigenschaften. Sie werden deshalb für Teile verwendet, die gleichzeitig hohe Zähigkeit, Festigkeit und Steifigkeit aufweisen müssen [4.3]. Polyamide entstehen durch Polykondensation von Dicarbonsäuren mit Diaminen, durch Polykondensation von Aminosäuren oder

durch Ringöffnungspolymerisation von Lactamen. Das Verhältnis der Methylengruppe zu den Amidgruppen ist bestimmend für die physikalischen Eigenschaften der Polyamide. Die hohe mechanische Festigkeit der Polyamide beruht auf der Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CO- und NH-Gruppen. Es können bei Polyamiden je nach Dauer der Temperatureinwirkung und Höhe der mechanischen Belastung Temperaturen von 80 bis 190° C und eine Dauertemperatur von 100° C zugelassen werden. Polyamide sind gegen Schmieröl, Schmierfett, Kraftstoffe (auch Superbenzin und Benzol), Alkohol, Laugen und viele andere Chemikalien beständig. Wegen ihrer guten Alterungs- und Witterungsbeständigkeit können aus Polyamiden auch Teile hergestellt werden, die häufig im Freien eingesetzt werden, etwa Kotflügel für Mopeds und Motorroller oder Saatrohre für Drillmaschinen. Sie nehmen in normalem Klima bis etwa 3 Gew.-%, Feuchtigkeit auf. Durch den Feuchtigkeitsgehalt werden ihre Eigenschaften beeinflusst; so nimmt mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt die Zähigkeit zu, Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul und der elektrische Durchgangswiderstand nehmen ab [4.3]. Das wichtigste Verfahren zur Verarbeitung von Polyamiden ist das Spritzgießverfahren. Nach dem Extrusionsverfahren werden Kabel und Drahtseile ummantelt sowie Stangen, Rohre und Platten gefertigt, die zum überwiegenden Teil spannend zu einfacheren Formteilen weiterverarbeitet werden. Polyamide lassen sich mit Werkzeugen unter ähnlichen Bedingungen, wie sie für Leichtmetalle üblich sind, ohne weiteres sägen, fräsen, drehen, hobeln, bohren, ferner mit den von den Klebstoffherstellern angebotenen Resorcin- und Isocyanat-Klebern verkleben und außerdem gut bedrucken, lackieren, metallisieren und warmprägen.

#### **4.4.2 Polypropylen (PP)**

Aufgrund seines strukturellen Aufbaus entspricht Polypropylen in seinen Eigenschaften einem Polyethylen hoher Dichte. Polypropylen hat einen relativ engen Schmelzbereich, zwischen 157 und 162° C; seine Dauergebrauchstemperatur liegt bei 80° C. Es nimmt praktisch kein Wasser auf. Hervorzuheben ist seine Unempfindlichkeit gegen Spannungsrissbildung und die außerordentlich gute Beständigkeit gegen verschiedenste Chemikalien [4.3]. Bei Raumtemperatur ist

Polypropylen in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich. Es wird auch durch Säuren, Laugen und Salzlösungen nicht angegriffen (oxidierende Medien ausgenommen). Die aus Polypropylen hergestellten Faserstoffe erreichten die Festigkeit von Stahl, obwohl ihre Dichte nur 1/6 der Eisen beträgt. Die elektrischen Eigenschaften sowie die Beständigkeit des Polypropylens gegenüber Chemikalien sind mit dem Polyethylen vergleichbar. Bei Temperaturen unter 0°C versprödet Polypropylen. Durch Copolymerisation mit Ethylen kann dieser Nachteil behoben werden. Polypropylen lässt sich nach allen Verfahren, die für Thermoplaste bekannt sind, verarbeiten. Die größte Bedeutung haben das Spritzgieß- und das Extrusionsverfahren. Nach dem Spritzgießverfahren lassen sich komplizierte Formteile in großen Stückzahlen wirtschaftlich herstellen; dabei hat sich die Schneckenkolben-Spritzgießmaschine als Universalmaschine durchgesetzt. Besondere Bedeutung hat Polypropylen auf dem Grobtextilsektor erlangt: Extrudierte Flachfolien oder Blasefolien, genauer gesagt daraus hergestellte Bändchen, sowie Monofile und Drähte werden unter Einwirkung von Wärme um ein Vielfaches ihrer Länge monoaxial verstreckt. Dabei tritt, bedingt durch die Orientierung der Makromoleküle, eine wesentliche Zunahme der Festigkeit in Reckrichtung ein. Platten, Stäbe und Rohre lassen sich bei kleinen Stückzahlen spannend bearbeiten oder auch durch Biegen und Abkanten verformen. Polypropylen wird vorzugsweise für hochbeanspruchte technische Teile, z.B. elektrische und mechanische Haushaltsgeräte, im Apparatebau und Fahrzeugbau eingesetzt. Ferner kann es zu hochwertigen Folie, Rohrleitungen und Faserstoffe verarbeitet werden.

#### **4.4.3 Polyethylen (LDPE)**

Polyethylen ist ein thermoplastischer Kunststoff und hat teilkristalline Struktur. Polyethylen hoher Dichte (HDPE) enthält lineare Fadenmoleküle und zeigt daher eine höhere Kristallinität als Polyethylen niedriger Dichte (LDPE). Teile aus HDPE sind im Allgemeinen etwas härter als Teile aus LDPE. Bei Wärmezufuhr verschieben sich die Molekülketten zunächst gegeneinander, der Stoff wird plastisch und bei weiterer Wärmezufuhr flüssig. Polyethylen gehört zur Gruppe der außerordentlich zähen teilkristallinen Kunststoffe.



Wegen seiner Zähigkeit hat sich HDPE für stark stoßbeanspruchte Verpackungsbehälter, z.B. Bierflaschenkästen sehr gut bewährt. Die Dauergebrauchstemperatur beträgt ca. 90°C und ist um etwa 10°C höher als die von LDPE. Längere direkte Sonneneinstrahlung schädigt Polyethylen, da ein Verspröden eintritt. Die Versprödung lässt sich durch Beimischen von 2 bis 2,5% Ruß verhindern. Hervorzuheben ist die außerordentlich gute Beständigkeit gegen praktisch alle Lösungsmittel. Durch Säuren, Laugen und Salzlösungen wird es nicht angegriffen. Polyethylen ist ein elektrischer Isolator mit ausgezeichneten dielektrischen Eigenschaften. In ungefärbtem Zustand ist es wie alle teilkristallinen Kunststoffe durchscheinend milchig weiß und nicht glasklar. Die wichtigsten Verfahren zur Verarbeitung von Polyethylen sind das Spritzgießen und das Blasformen. Das Blasformverfahren wird zur Herstellung geschlossener Hohlkörper angewendet. Nach dem Extrusionsverfahren werden Rohre hergestellt, die als Wasserleitungsrohre und für ähnliche Zwecke eingesetzt werden. Außer Profilen und Stangen werden nach dem Extrusionsverfahren auch Platten produziert, die entweder zur Weiterverarbeitung zu schalenartigen, flächigen Formkörper nach dem Thermoformverfahren oder zur Weiterverarbeitung nach handwerklichen Methoden, wie Sägen, Biegen, Abkanten, Schweißen usw. bestimmt sind. In geringeren Stückzahlen werden einfachere Formteile aus Polyethylen durch spanende Bearbeitung hergestellt. Das Verkleben von Polyethylen ist wegen seiner Indifferenz gegen Lösungsmittel problematisch. Bei der Verarbeitung von Polyethylen nutzt man seine guten Fließeigenschaften aus. Um die Unbeständigkeit des Polyethylens bei erhöhter Temperatur gegen oxidative Einflüsse zu verringern, werden Oxidationsstabilisatoren zugesetzt.

## 5 Versuchsdurchführung und Messmethoden

### 5.1 Durchführung der Versuche

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Die organische Phase besteht (sofern nicht anders angegeben) aus 30 Vol-% D2EHPA und 70 Vol-% Isododekan. Die Partikeln wurden in dieser organischen Lösung 24 Stunden gelagert. Danach wurden sie aus der organischen Lösung herausgenommen und anhaftende Flüssigkeit wurde entfernt. Von diesen Partikeln kontaktiert man eine abgewogene Menge mit 1880 ml einer wässrigen  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung definierter Zinkkonzentration (100 mg/l oder  $1,53 \cdot 10^{-3}$  mol/l) im Festbettextraktor, wobei die wässrige Phase bei einem bestimmten Volumenstrom kontinuierlich im Kreis geführt wird. In gewissen Zeitabständen wurde die sich einstellende Zinkkonzentration der wässrigen Phase durch AAS-Spektroskopie bestimmt. Aus der Menge von Partikeln, dem Volumen der wässrigen Lösung, ihrer Anfangskonzentration und ihrer Konzentration zur Zeit  $t$  ließ sich die extrahierte Menge der Metall-Ionen zur Zeit  $t$  über die Massenbilanz berechnen.

### 5.2 Konzentrationsmessung

Die Messung der Metallkonzentrationen während der Versuche ist ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit und stellt die Grundlage zur Beurteilung der Extraktionskinetik und der Gleichgewichtslage dar. Zur Konzentrationsmessung wurde bei dieser Arbeit die Atom-Absorptions-Spektralphotometrie (AAS) angewendet.

Für die Untersuchungen stand ein AAnalyst 300 der Firma Perkin Elmer mit Luft-Acetylenflamme zur Verfügung. Die Bestimmung der Metallkonzentration erfolgte ausschließlich in wässriger Probe. In organischen Proben enthaltene Metallmenge wurden vor der Analyse durch geeignete Behandlung in wässrige Phasen überführt.

Die Probe wird mit durch eine Hohlkathodenlampe erzeugtem Licht definierter Wellenlänge durchstrahlt und die Schwächung der Strahlungsintensität detektiert. Für eine Lösung eines absorbierenden Stoffes in einem nicht absorbierenden Medium ist der Absorptionskoeffizient proportional zu der Konzentration  $c$  des Stoffes. Dieser Sachverhalt ist durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben [5.1], [5.2]:

$$E = \lg \frac{I_0}{I_D} = k \cdot c \cdot d \quad (5.1)$$

Aus der Differenz der beiden Strahlen kann die Absorptionsrate ermittelt und somit auf die Konzentration rückgeschlossen werden. Bei der Messung wird das Prinzip der Vergleichsmessung angewandt. Hierzu benutzt man Standards, um eine Kalibrierkurve herzustellen. Die Standards sind Lösungen mit einem definierten Gehalt des zu untersuchenden Metalls. Von diesen Standards wird die Extinktion gemessen. Der Zusammenhang zwischen der gemessenen Extinktion und der vorhandenen Konzentration im Standard wird in Form einer Kalibrierkurve aufgetragen.

## 5.3 Temperaturmessung

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Prozesstemperatur ein wichtiger Parameter, da sie auf Stoffübergangskinetik und Gleichgewichtslage Einfluss hat. Bei dieser Arbeit wurde die Extraktion bei 25, 35, 45 und 55° C betrieben. Aus diesem Grund ist man bestrebt, bei den Versuchen die eingestellte Temperatur konstant zu halten. Eines der Kontrollinstrumente für die Versuchstemperatur ist ein PT100- Thermometer, welches direkt in der Messzelle platziert ist und online über eine Wandlerkarte die Temperatur kontinuierlich auf dem PC ausgibt. In zwei benutzten Thermostaten, die die Messzelle und zwei Intensivkühler temperieren, sind weitere Thermometer integriert. Aufgrund dieser Integration mehrerer Thermometer in den Prozess kann eine Temperaturkonstanz über den gesamten Versuchszeitraum sehr gut gewährleistet werden.

## 5.4 pH-Wert-Messung

Die kontinuierliche Phase wurde vor, während und nach jeder Messung auf ihren pH-Wert hin untersucht. Bei den Gleichgewichtsversuchen ist es notwendig, regelmäßig den pH-Wert zu kontrollieren, da dieser die Gleichgewichtslage beeinflusst. Bei dieser Arbeit wurde eine laborübliche Elektrode zur Messung des pH-Wertes benutzt.

## 5.5 Volumenstrommessung

Im Rahmen dieses Projektes wurde zur Messung des Volumenstroms der kontinuierlichen Phase ein Schwebekörperdurchflussmesser verwendet. Die Einheit dieses Messinstrumentes ist Liter pro Stunde und die Skala ist auf Wasser bei 20° C kalibriert. Die Durchflussmenge wird mit einer drehzahlgesteuerten Kreiselpumpe reguliert.

## 5.6 Dichtemessung

Die Dichten wurden mittels eines DMA 500 der Firma ANTON PAAR KG vermessen. Die zu untersuchende Substanz wird in ein U-förmiges Glasrohr eingefüllt, welches zu Schwingungen angeregt wird. Aus der Abhängigkeit der Eigenfrequenz von der eingefüllten Masse kann die Dichte der Flüssigkeit bis  $10^{-6} \text{ g/cm}^3$  bestimmt werden.

## 5.7 Viskositätsmessung

Zur Messung von Viskositäten wurde ein halbautomatisches Kapillarviskosimeter 532 der Firma Schott verwendet. Die Viskositäten werden bei diesem Verfahren unter Ausnutzung der Schwerkraft anhand von Durchlaufzeiten bestimmt. Die Kapillaren wurden in einem Thermostat temperiert.

## 5.8 Messung weiterer Stoffdaten der Polymerpartikeln

Zur Berechnung der Dichte, der Porosität und des mittleren Partikeldurchmessers wurde die Trockenmasse  $m_s$  der verwendeten Partikel bestimmt. Für die Festbettversuche wurden die Stoffwerte an 150 Partikeln der Schüttung bestimmt. Anschließend wurden die Partikeln in Toluol vollständig gesättigt. Nach der Entfernung des Hafttoluols mit saugfähigem Papier wurde das Gewicht der abgesättigten Partikel  $m_f$  und ihr Volumen  $V_p$  bestimmt, indem die Partikel in eine teilweise mit Toluol gefüllte Bürette gegeben und die Differenz des Toluolspiegels abgelesen wurde. Aus der Trockenmasse und dem Volumen der Partikeln erhält man die Dichte:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_p} \quad (5.2)$$

Aus dem Volumen den mittleren Partikeldurchmesser

$$\bar{d}_p = \sqrt[3]{\frac{6 V_p}{\pi n}} \quad (5.3)$$

und aus der Toluolmenge in den Poren mit der Dichte von Toluol die Porosität:

$$\varpi_p = \frac{V_{\text{poren}}}{V_p} = \frac{m_T / \rho_T}{V_p} = \frac{(m_f - m_s) / \rho_T}{V_p} \quad (5.4)$$

Die Versuche wurden mehrmals wiederholt. Trotz der einfachen Mittel waren die Streuungen der Versuchsergebnisse mit  $\pm 2\%$  gering und die Ergebnisse decken sich mit den Herstellerangaben, soweit diese verfügbar waren.

Zur Kennzeichnung der Größe und Betriebsweise des Festbettextraktors werden die wie folgt definierten charakteristischen Parameter verwendet:

- Volumenstrom  $\dot{V}$  [l/h]: er entspricht der pro Zeiteinheit dem Festbett zufließenden Wassermenge.
- Querschnitt  $A_F$  der Auflage [m<sup>2</sup>] und Länge  $l$  [m] des Festbettes. Aus diesen beiden Größen ergibt sich das Festbettvolumen.
- Festbettvolumen  $V_F$ : Sein Wert gibt das gesamte Volumen der Schüttung an, berücksichtigt also nicht allein die Partikeln, sondern auch das Zwischenkornvolumen und ist eine der praktisch wichtigsten Bemessungsgrößen.
- Zwischenkornvolumenanteil  $\varepsilon$  : Er entspricht dem Anteil am Festbettvolumen  $V_F$ , der nicht von den Partikeln erfüllt ist, und liegt für diese Arbeit bei 0,38.

Mit den geometrischen Daten und dem Volumenstrom lassen sich die folgenden verfahrenstechnischen Parameter festlegen:

- Leerrohrgeschwindigkeit  $v_F$  (m/h):

$$v_F = \frac{\dot{V}}{A_F} \quad (5.5)$$

- Effektive Aufenthaltszeit der wässrigen Phase im Festbett

$$\tau = \frac{v_F \varepsilon}{\dot{V}} \quad (5.6)$$

Diese Zeit steht für die Entfernung der Zink-Ionen aus der wässrigen Phase im Mittel zur Verfügung und ist damit für den Stofftransport von Bedeutung.

- Theoretische Aufenthaltszeit der wässrigen Phase im Festbettvolumen

$$t_A = \frac{V_F}{\dot{V}} \quad (5.7)$$

Sie errechnet sich aus dem auf das Festbettvolumen bezogenen Volumenstrom.

## 5.9 Zusammenstellung der ermittelten Stoffdaten

In der folgenden Tabelle 5.1 sind die aus den Messungen ermittelten Stoffwerte zusammengestellt. Herstellerangaben sind mit einem Stern \* gekennzeichnet.

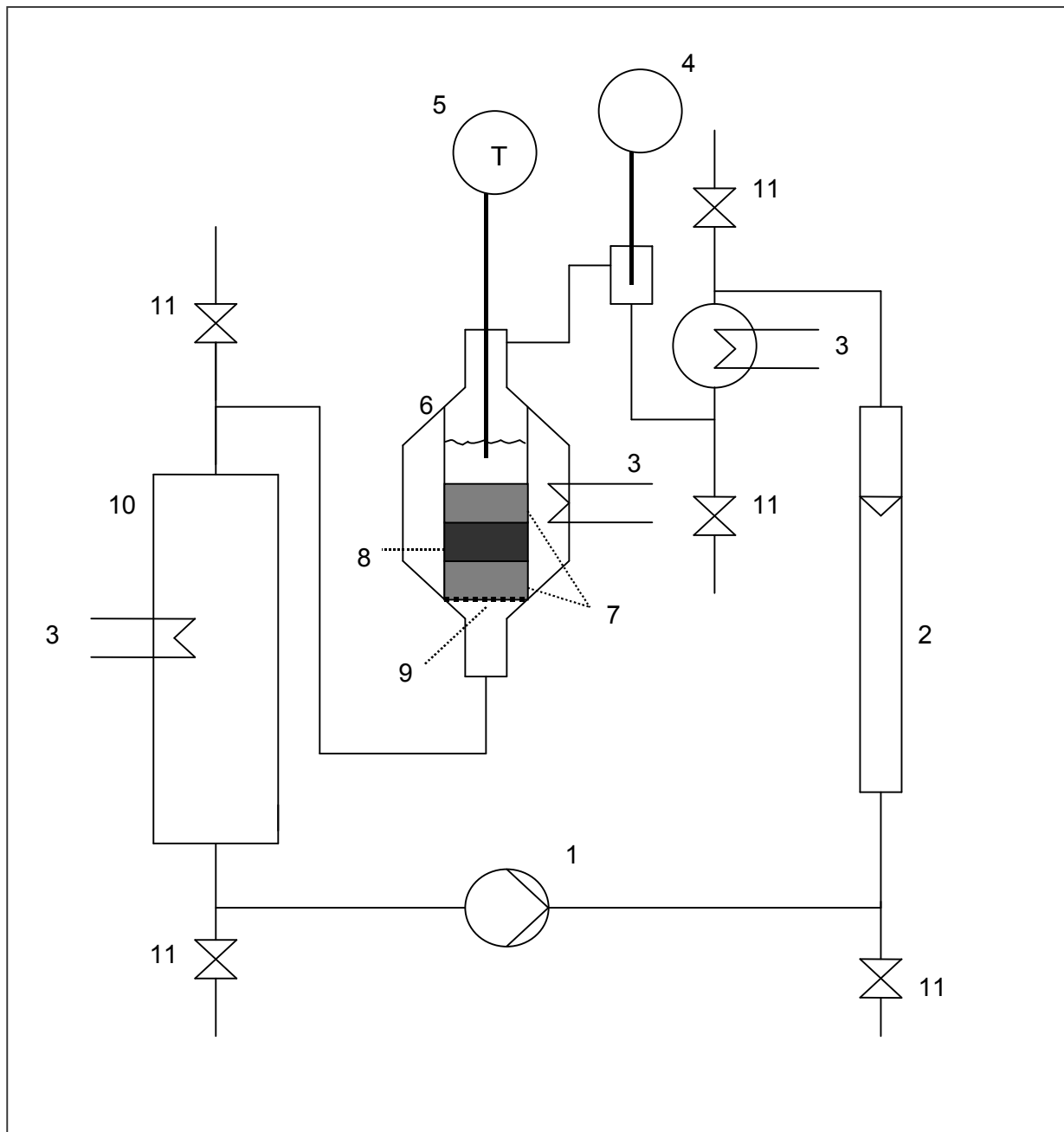
	<b>Polyamid PA</b>	<b>Polypropylen PP</b>	<b>Polyethylen LDPE</b>
Form	Quadratisch	Quadratisch	Quadratisch
Durchmesser [m]	4 E-03	4 E-03	4 E-03
Mittl. Durchm. [m]	1,958 E-03	1,914 E-03	1,952 E-03
Oberfläche [m <sup>2</sup> /kg]	2,712	3,483	3,307
Dichte des Polymers* [kg/m <sup>3</sup> ]	1130	900	940
Rütteldichte* [kg/m <sup>3</sup> ]	100 - 300	200 - 300	200 – 300
Porosität	78%	75%	73%
Lückenvolumen- anteil	38%	38%	38%

Tab. 5.1: Partikeldaten

## 5.10 Anlage

Die Anlage ist schematisch in Abb. 5.1 dargestellt. Die wässrige Phase wird mittels einer Pumpe aus dem Vorlagegefäß über einen Schwebekörperdurchflussmesser und einen Wärmetauscher in die Messzelle und von dort zurück in das Vorlagegefäß gefördert. Der Schwebekörper dient zur Messung des Volumenstroms der wässrigen

Phase. Der Festbettextraktor ist komplett aus Glas gefertigt. Wie in Abbildung 5.1 dargestellt, ist er mit einem äußeren Mantel zur Temperierung umgeben.



1 Pumpe; 2 Schwebekörperdurchflussmesser; 3 Wärmeaustauscher; 4 pH-Meter; 5 Thermometer; 6 Festbettextraktor; 7 Glasperlen; 8 Partikeln; 9 Sieb; 10 Vorlage; 11 Ventil.

Abb. 5.1: Anlage



## 6 Experimentelle Untersuchungen, Modellberechnungen und Diskussion

### 6.1 Experimentelle Ermittlung der Verteilungs- gleichgewichte des Systems Zn / D2EHPA

Die experimentelle Bestimmung der Phasengleichgewichte erfolgte in Schüttelversuchen. Ein Horizontalschüttler der Firma GFL, Typ 3006 wurde zur Durchführung der Schüttelversuche verwendet. Gläserne Scheidetrichter dienten zur Aufnahme wässriger und organischer Phasen; Küken und Stopfen waren aus Teflon gefertigt. Im Experiment wurden jeweils 50 ml an wässriger und organischer Ausgangslösung im Schüttelversuch bei Raumtemperatur (25°C) kontaktiert.

Als wässrige Ausgangslösung wurde eine  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung verwendet, deren Zink(II)-Gehalt auf 0,015 mol/l eingestellt wurde. Der pH-Wert dieser Ausgangslösung wurde mit Salzsäure bzw. Ammoniak auf 5,8 eingestellt. Um die vollständige Einstellung des Phasengleichgewichts, bei der Zink(II)-Extraktion zu erreichen, wurden entsprechend Angaben in der Literatur [6.1] Schüttelzeiten von 15 Minuten sowie Absetzzeiten von mindestens 20 Minuten gewählt.

In der organischen Ausgangslösung wurde die Konzentration des Extraktionsmittels (DEHPA) zwischen 0,009 und 0,200 mol/l variiert. Abbildung 6.1 zeigt den Extraktionsgrad als Funktion der D2EHPA-Konzentration.

$$\text{Extraktionsgrad} = \frac{c(\text{Zn}^{2+})_0}{c(\text{Zn}^{2+})_0 + c(\text{Zn}^{2+})_w} \quad (6.1)$$

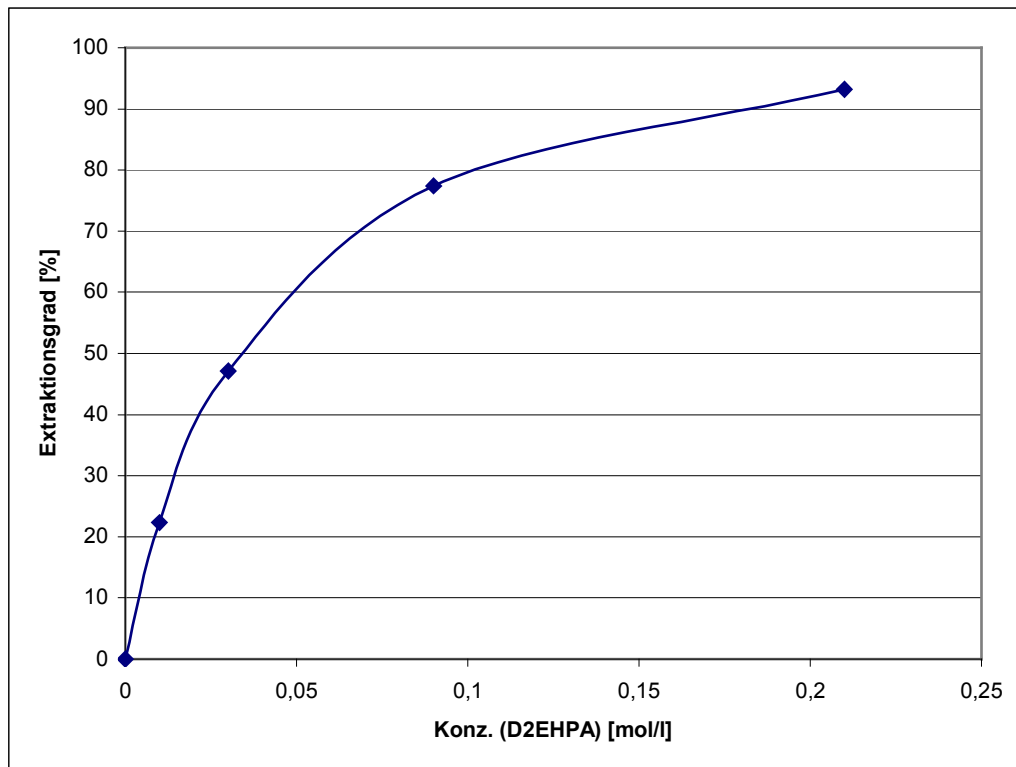


Abb. 6.1: Abhängigkeit des Extraktionsgrads von Zn(II) bei der Extraktion mit D2EHPA in Isododekan bei 298,15 K

Abbildung 6.1 zeigt, dass der Anstieg des Extraktionsgrades bei steigender D2EHPA-Konzentration nicht linear verläuft. Im Bereich höherer D2EHPA-Konzentration fällt der Anstieg zunehmend flacher aus. Hier kommt der Effekt zum Tragen, dass mit steigendem Extraktionsgrad durch den Mechanismus des Ionenaustauschs der pH-Wert der wässrigen Phase sinkt; geringere pH-Werte führen tendenziell zu geringeren Verteilungskoeffizienten. Je höher die D2EHPA-Konzentration ist, desto größer ist seine Kapazität, Zink-Ionen aus der flüssigen Phase zu extrahieren. Dies erklärt, warum bei höherer D2EHPA-Konzentration ein größerer Extraktionsgrad erreicht wird. Aufgrund der doppelt positiven Ladung von  $\text{Zn}^{2+}$  werden zur Erfüllung der Neutralitätsbedingung:

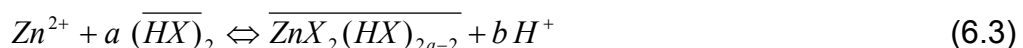
$$\sum_{i=1}^n z_i c_i = 0 \quad (6.2)$$

zwei D2EHPA-Moleküle zur Bildung des organischen Komplexes benötigt. Die Größe  $z_i$  beschreibt die elektrochemische Valenz. Aufgrund seines Elektronen-Akzeptorcharakters tendiert Zn(II) darüber hinaus zur Ausbildung zweier zusätzlicher

koordinativer Bindungen. Hierbei kann eine Drei- und Vierfach-Koordinierung auftreten [6.2], [6.3]. Zur Identifikation der räumlichen Komplexstruktur untersuchten Kolarik und Grimm [6.4] den Polymerisationsgrad von Metall-D2EHPA-Komplexen bei voll beladener organischer Phase per UV-Vis-Spektroskopie. Unter Verwendung zusätzlicher Viskositätsmessungen schlossen sie auf die Komplexstruktur in verdünnten organischen Lösungen. Ausgehend von diesen Untersuchungen gehen Grimm und Kolarik [6.4] in Übereinstimmung mit Giancotti et al. [6.5] von einer Vierfach-Koordinierung von Zn(II) mit tetraedrischer Struktur aus. Der Ionenaustauscher D2EHPA liegt bei der Reaktion mit Zink in aromatischen Lösemitteln als Monomer, RH, bzw. in aliphatischen Lösemitteln primär dominant als Dimer, R<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, vor [6.6].

### 6.1.1 Stöchiometrie und Gleichgewichte

Eine der Grundvoraussetzungen zur Modellierung der chemischen Reaktivextraktion ist die Bestimmung der Stöchiometrie der betreffenden chemischen Reaktion, die in Verbindung mit der Reaktionsgleichung bei variablen, vom chemischen System abhängigen, stöchiometrischen Faktor a und b (a = 1,5 und b = 2 für das Zn<sup>2+</sup> / D2EHPA-System)



das Gleichgewicht und die Gleichgewichtskonstante K<sub>GGW</sub>

$$K_{GGW} = \frac{[\overline{\text{ZnX}_2(\text{HX})_{2a-2}}][\text{H}^+]^b}{[\text{Zn}^{2+}][\overline{(\text{HX})}_2]^a} \quad (6.4)$$

definiert.

Der Zahlenwert von K<sub>GGW</sub> wird experimentell durch Kontaktierung einer zinkhaltigen wässrigen Phase und einer Komplexbildnerhaltigen organischen Phase mit anschließender Messung der sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen bestimmt.

Durch Logarithmieren der Gleichung (6.4) und Einsetzen der Definitionsgleichungen für den pH-Wert und das Verteilungsverhältnis  $D_V$

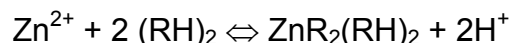
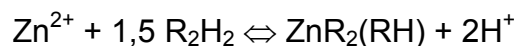
$$D_V = \frac{[ZnX_2(HX)_{2a-2}]}{[Zn^{2+}]} \quad (6.5)$$

erhält man die Beziehung [6.39]

$$\log D_V = \log K_{GGW} + a \log [(HX)_2] + b pH \quad (6.6)$$

Unter Verwendung einer doppel-logarithmischen Auftragung des Verteilungsverhältnisses  $D_V$  über der Komplexbilner- bzw. der Protonenkonzentration lässt sich der stöchiometrische Koeffizient  $a$  bzw.  $b$  jeder Spezies aus der Steigung der Geraden ermitteln, wenn die Konzentrationen der übrigen Komponenten konstant gehalten werden. Dieses Vorgehen wurde zum Beispiel von Geist [6.40] für das Extraktionssystem  $Me^{2+}$  / D2EHPA + Isododekan ( $Me^{2+} = Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Al$ ) angewandt.

Bei der Bestimmung der Stöchiometrie zeigt sich, dass prinzipiell zwei Komplexvarianten vorliegen können [6.22], nämlich  $ZnX_2HX$  und  $ZnX_2(HX)_2$  mit den entsprechenden Reaktionsgleichungen:



Anhand von Gleichgewichtsmessungen war jedoch zu zeigen, dass der Komplex  $ZnR_2(RH)_2$  einen hinsichtlich Konzentrationsanteil vernachlässigbaren Rolle spielt [1.28] [6.40]. Um verschiedene Berechnungen durchführen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Gleichgewichtskonstante der Reaktivextraktion ein Literaturwert von

$$K_{GGW} = \frac{[(ZnX_2HX)] * [(H^+)]^2}{[(Zn^{2+})] * [(HX)_2]^{1,5}} = 0,111$$

eingesetzt.

## **6.1.2 Zusammensetzung der organischen Phasen**

Zur Klärung der Zusammensetzung der organischen Phase wurden Untersuchungen zur Bestimmung des Gehaltes an Wasser und Chlorid-Ionen sowie der Leitfähigkeiten durchgeführt.

### **6.1.2.1 Wassergehalt der organischen Phasen**

Zur Herstellung der Proben wurde gemäß Abschnitt 5.1 verfahren. Da sich durch Schüttelexperimente die Dispergierung von wässriger oder organischer Phase in feinste Partikel nicht vermeiden lässt, wurde eine Absetzzeit von 40 Minuten gewählt. Bei Extraktion von Zink aus wässriger Lösung konnten keine signifikanten Konzentrationen an Wasser nachgewiesen werden, was sich auch mit Ergebnissen einiger Autoren deckt [6.4], [6.7], [6.8].

### **6.1.2.2 Chloridgehalte der organischen Phasen**

Die Chlorid-Gehalte der organischen Phasen wurden durch Vergleich von wässrigen Phasen vor und nach der Extraktion per Fällungstiteration mit 0,1 molarer Silbernitratlösung bestimmt. In allen Fällen stimmen die Chloridgehalte der wässrigen Phasen mit denjenigen nach der Extraktion im Rahmen der Messgenauigkeit überein, sodass eine Koextraktion von Chlorid-Ionen ausgeschlossen werden kann. Die Analyse erfolgte unter Verwendung eines Mettler-Toledo Titrator DL 55 als Äquivalenzpunkttitration; der Äquivalenzpunkt wurde potenziometrisch bestimmt.

### 6.1.2.3 Leitfähigkeiten der organischen Extraktphasen

Zur quantitativen Überprüfung des Dissoziationsverhaltens der organischen Zinkkomplexe wurden spezifische Leitfähigkeiten der organischen Phasen nach Abschluss der Extraktion gemessen. Für Konzentrationen an Zink von max. 100 mg/l ( $1,53 \cdot 10^{-3}$  mol/l) und D2EHPA-Konzentration bis 0,9 mol/l konnte bei Verwendung des Verdünnungs-mittels Isododekan kein Messwert festgestellt werden. Die im Rahmen dieser Untersuchung ermittelten Werte decken sich in der Größenordnung mit denjenigen von Grimm und Kolarik [6.4] (Kobalt/D2EHPA/Ethylenglykol) welche das System als extrem schwachen Elektrolyten mit vernachlässigbarer Dissoziation klassifizieren. Die Leitfähigkeiten organischer Extraktphasen wurden mittels eines WTW LF 538 mit einer Messgenauigkeit von  $1 \cdot 10^{-7}$  S/cm gemessen.

## 6.2 Diffusionsmodell der Extraktionskinetik am Einzelpartikel

Zur Beschreibung der Extraktion am Einzelpartikel benötigt man die Bilanzgleichungen, die Beziehungen für die Transportvorgänge, sowie die Gleichgewichtsbeziehung. Der Stofftransport kann physikalisch korrekt nur unter Berücksichtigung der radialen Konzentrationsgradienten im Partikel beschrieben werden. Ein solches Modell wird als **Poren-Diffusions-Modell** bezeichnet. Für die Modellierung der Vorgänge sind die nachfolgend aufgelisteten Grundannahmen und Vereinfachungen getroffen worden:

1. Das Partikel besitzt Kugelform.
2. Die wässrige Phase ist ideal durchmischt.
3. Die Extraktion läuft unter isothermen Bedingungen.
4. Die chemische Reaktion findet an der Phasengrenze statt.
5. Der Stofftransport in das Partikel beruht allein auf Diffusion.
6. Die Randbedingungen sind auf der gesamten Kugeloberfläche gleich.

### 6.2.1 Modellierung der Extraktion in einer Kugel

Eine Komponente A möge in eine poröse feste Kugel diffundieren. Die Flüssigkeit im Kugellinneren darf sich allerdings nicht makroskopisch bewegen, also nicht zirkulieren. Wenn keine chemische Reaktion im Kugellinneren auftritt, muss die Änderung des Stoffstromes  $\dot{N}_{Ar}$  dieser Komponente durch eine Kugelfläche mit dem Radius  $r$  gleich der im differentiellen Kugelschalenvolumen mit der Dicke  $dr$  gespeicherten Stoffmenge

$$\dot{N}_{Ar} = 4\pi r^2 dr * \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (6.7)$$

pro Zeiteinheit sein, siehe Abbildungen 6.2 und 6.3.

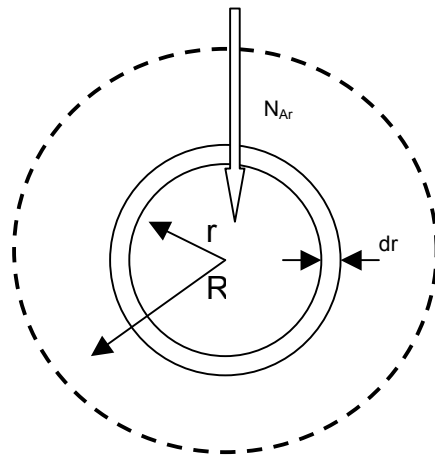


Abb. 6.2: Stoffstrom  $\dot{N}_{Ar}$  durch eine Kugelschale mit der differentiellen Dicke  $dr$

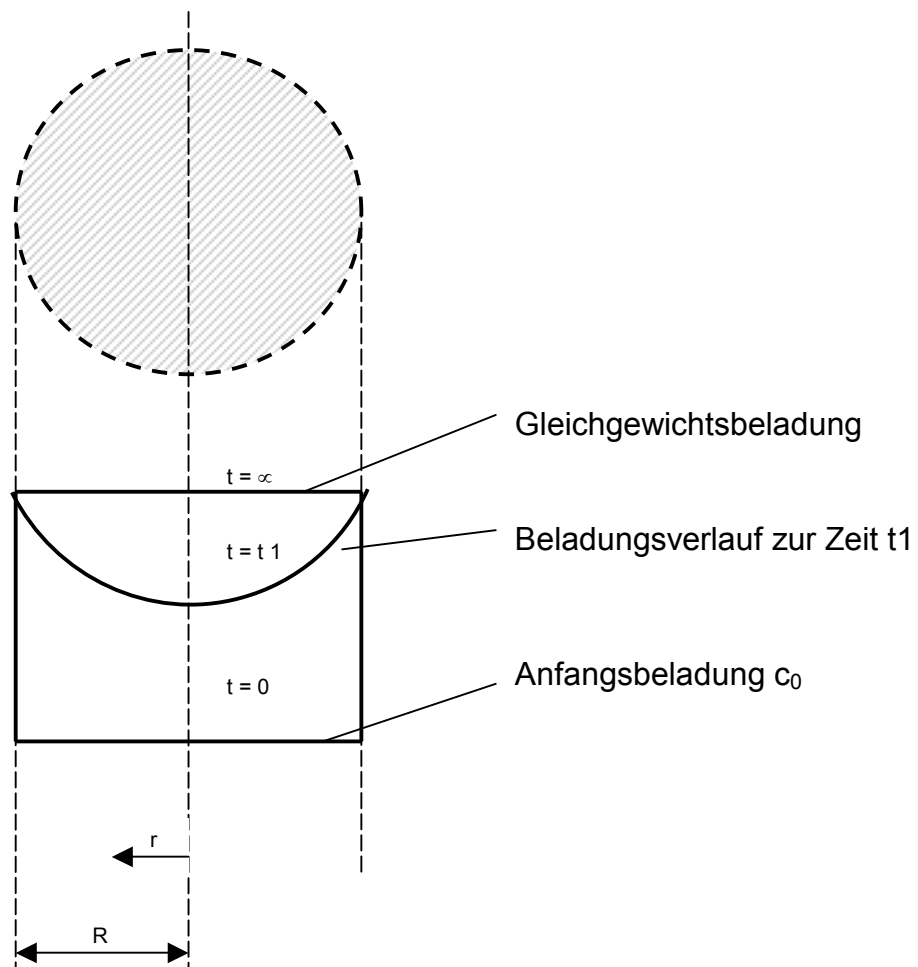


Abb. 6.3: Konzentrationsverlauf eines kugelförmigen Korns



Der Stofferhaltungssatz lautet:

$$-\frac{\partial \dot{N}_A}{\partial r} = 4\pi r^2 * \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (6.8)$$

Der Stoffstrom  $\dot{N}_{Ar}$  ist dem effektiven Diffusionskoeffiziente  $D_{eff}$ , der Kugeloberfläche  $4\pi r^2$  und dem Differentialquotienten  $\frac{\partial c_A}{\partial r}$  proportional:

$$\dot{N}_{Ar} = -4\pi r^2 D_{eff} * \frac{\partial c_A}{\partial r} \quad (6.9)$$

Eine Differentiation nach dem Radius r liefert

$$\frac{d\dot{N}_{Ar}}{dr} = -4\pi D_{eff} \left( \frac{\partial c_A}{\partial r} 2r + r^2 \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} \right). \quad (6.10)$$

Aus der Bilanz um eine Kugelschale der Dicke  $dr$  des Kornes erhält man über die Taylorentwicklung die zeitliche Änderung der Konzentration [6.9], [6.10], [6.11]:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{eff} \left( \frac{2}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} \right). \quad (6.11)$$

Dieser Stofferhaltungssatz lässt sich mit der Substitution  $\theta = c_A r$  vereinfachen. Man erhält dadurch:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \quad (6.12)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  stellt eine Größe dar, die Stofftransportkopplungen in Systemen mit mehr als zwei Stoffe berücksichtigt und diese mit einem Koeffizienten zu erfassen versucht.

Gleichung (6.11) soll nun für den Fall gelöst werden, dass am Radius R, also an der Kugeloberfläche, stets die Oberflächenkonzentration  $c_{A0}$  vorliegt [6.9]. Am Anfang,

also für  $t = 0$ , möge überall in der Kugel die Anfangskonzentration  $c_{A\alpha}$  herrschen. Dann lauten die Rand- bzw. Anfangsbedingungen:

1. RB:  $u = c_{A\alpha}r = 0$  für  $r = 0$  und  $t > 0$ ,
2. RB:  $u = c_{A0}R$  für  $R$  und  $t > 0$ ,
3. AB:  $u = c_{A\alpha}r$  für  $t = 0$  und  $0 < r < R$ .

Bei konstantem Transportkoeffizienten  $D_{eff}$ , mit der Oberflächenkonzentration  $c_{A0}$  und der Anfangskonzentration  $c_{A\alpha}$  lautet die Lösung von Gleichung (6.11)

$$\frac{c_A(r) - c_{A\alpha}}{c_{A0} - c_{A\alpha}} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(-\frac{D_{eff} n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (6.13)$$

oder

$$\frac{N_{At}}{N_{A\omega}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_{eff} n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (6.14)$$

Die Gleichung (6.14) beschreibt die Stoffmenge  $N_{At}$  der Komponente A, die bis zur Zeit  $t$  übergeht, bezogen auf die insgesamt übergehende Stoffmenge  $N_{A\omega}$ , wobei  $N_{A\omega}$  die bis zur Einstellung des Gleichgewichtes übergehende gesamte Stoffmenge ist.

Es ist bequemer die Gleichung (6.14) mit der (tabellierten) error function zu beschreiben [6.10],[6.12]:

$$\frac{c_A(r) - c_{A\alpha}}{c_{A0} - c_{A\alpha}} = \frac{R}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)R-r}{2\sqrt{D_{eff} t}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)R+r}{2\sqrt{D_{eff} t}}\right) \right] \quad (6.15)$$

und

$$\frac{N_{A\tau}}{N_{A\omega}} = 6\sqrt{\frac{D_{eff} \tau}{R^2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{ierfc}\left(\frac{nR}{\sqrt{D_{eff} \tau}}\right) \right] - \frac{3D_{eff} \tau}{R^2} \quad (6.16)$$

Die mittlere Konzentration  $c_A$  des diffundierenden Stoffes erhält man dadurch, dass die örtliche Konzentration  $c_A(r)$  über das Kugelvolumen integriert wird:

$$c_A = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 c_A(r) dr \quad (6.17)$$

Die mittlere Konzentration  $c_A$  hängt wie folgt von der Zeit ab:

$$\frac{c_A - c_{A\alpha}}{c_{A0} - c_{A\alpha}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_{eff} n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (6.18)$$

oder

$$\frac{c_A - c_{A\alpha}}{c_{A0} - c_{A\alpha}} = 6 \sqrt{\frac{D_{eff} t}{R^2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} ierf\left(\frac{n R}{\sqrt{D_{eff} t}}\right) \right] - \frac{3 D_{eff} t}{R^2} \quad (6.19)$$

mit der Fourier-Kenngröße für den Stofftransport

$$Fo_{eff} = \frac{D_{eff} t}{R^2} \quad (6.20)$$

Als Näherung für die Gleichung (6.19) schlagen Henschke und Pfennig [6.13] vor:

$$\frac{c_A - c_{A\alpha}}{c_{A0} - c_{A\alpha}} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Fo_{eff}} - 3 Fo_{eff} \quad (6.21)$$

Die effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$  werden mit Hilfe der analytischen Lösung der Modellgleichung (6.11) aus den kinetischen Messungen ermittelt. Zur Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten werden die nach dem Modell berechnete theoretische Beladungs-Zeit-Kurven mit dem Transportparameter an die experimentelle Kurven angepasst. Zur Anwendung kam Gleichung (6.14).

## 6.2.2 Vergleich der Modellberechnungen mit Beladungsversuchen

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Herleitung der wichtigsten Gleichungen für den Stofftransport in porösen Partikeln dargestellt. Die Kombination dieser Beziehungen mit dem Transportansatz für den äußeren Stoffübergang ermöglichte die mathematische Formulierung des Modells, mit dem die Kinetik der Extraktion beschrieben werden konnte.

Bei der Herleitung der Gleichungen für das Poren-Diffusions-Modell wird angenommen, dass der Transportwiderstand im Partikel allein auf die Diffusion der Sorptivmoleküle in der Porenflüssigkeit zurückzuführen ist. Als charakteristische Transportgröße kann jedoch nicht der Diffusionskoeffizient  $D_L$  in der organischen Phase verwendet werden, da der Stofftransport zusätzlich durch Verengungen und Verzweigungen des Porensystems behindert wird.

Einen Schätzwert für den Porendiffusionskoeffizienten und damit einen Startwert für die Anpassungsrechnung erhält man aus dem Diffusionskoeffizienten  $D_L$  und der inneren Porosität des Partikels  $\varepsilon_p$  nach Gleichung:

$$D_p = \frac{\varepsilon_p * D_L}{\mu} . \quad (6.22)$$

Physikalisch sinnvoll für den Versperrungsfaktor sind Werte von  $\mu \geq 1$  [6.33]. Zur ersten Abschätzung des Porendiffusionskoeffizienten nach Gleichung (6.22) in dieser Arbeit wird ein Versperrungsfaktor von  $\mu = 1$  gewählt.

Der durch Gleichung 6.22 abgeschätzte  $D_p$ -Wert wurde als Startwert von  $D_{\text{eff}}$  zur Anpassungsrechnung bzw. Berechnung der Beladungs-Zeit-Kurven mit der Gleichung 6.14 verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Berechnung der Stoffmenge  $N_{At}$ , die zur Zeit  $t$  übergeht (siehe Gleichung 6.14), bezogen auf die insgesamt übergehende Stoffmenge  $N_{AW}$  ein Programm in Matlab geschrieben. Die bekannten Parameter in der Gleichung 6.14 sind:  $R$ ,  $\pi$ ,  $t$ ,  $N_{AW}$  und  $D_p$  (abgeschätzt nach Gleichung 6.22) der als Anfangswert von  $D_{\text{eff}}$  fungiert. Je nachdem welcher  $D_{\text{eff}}$

Wert eingesetzt wird, bekommt man einen anderen Kurvenverlauf.  $D_{\text{eff}}$  wurde solange geändert, bis die experimentellen Daten mit den berechneten Beladungs-Zeit-Kurven annähernd bzw. ganz übereinstimmen.

Temperatur / °C	PA / $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	PP / $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	LDPE / $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
25	2,89	1,84	0,867
35	4,33	2,14	0,930
45	6,27	2,6	1,08
55	7,17	3,4	1,25

m: 30 g ; V: 1880 ml; OP: 30/70; dp: 4mm; 80 l/h

Tab. 6.1: Vergleich der Diffusionskoeffizienten

Die nach dem Porendiffusionsmodell berechneten Werte des Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  sind in der Tabelle 6.1 aufgelistet. Der Diffusionskoeffizient steigt mit der Temperatur bei PA,- PP,- und LDPE-Partikeln wie es zu erwarten war. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment.

Bei allen drei Kornsorten und bei gleichen Versuchsbedingungen hat PA den höchsten Diffusionskoeffizienten aufzuweisen. Während er bei PP mit Werten zwischen  $1,84 \text{ E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$  und  $3,4 \text{ E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$  niedriger als bei PA (  $2,89 \text{ E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$  und  $7,17 \text{ E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$ ) ist, hat LDPE Werte zwischen  $8,67 \text{ E-}11 \text{ m}^2/\text{s}$  und  $1,25 \text{ E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$ , also deutlich niedriger als bei PA.

Die Abbildungen 6.3 bis Abb. 6.14 zeigen den Vergleich experimenteller Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve bei der Extraktion mit PP-, LDPE-, PA-Partikeln.

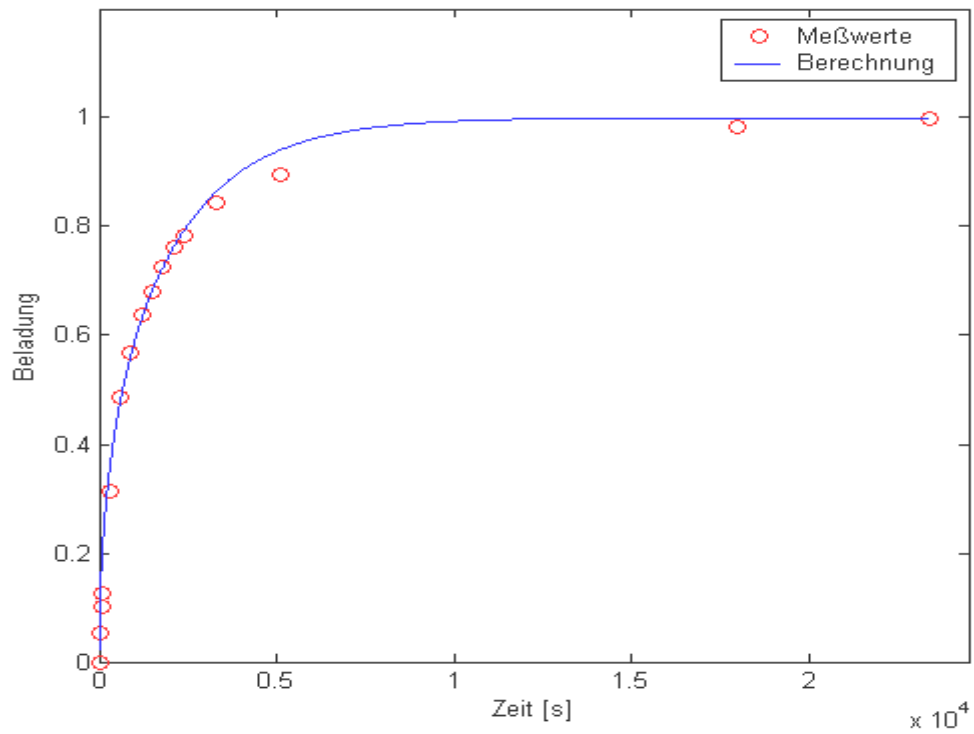


Abb. 6.4: Vergleich von experimentelle Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
PP; dp: 4 mm; OP: 30/70; 25°C

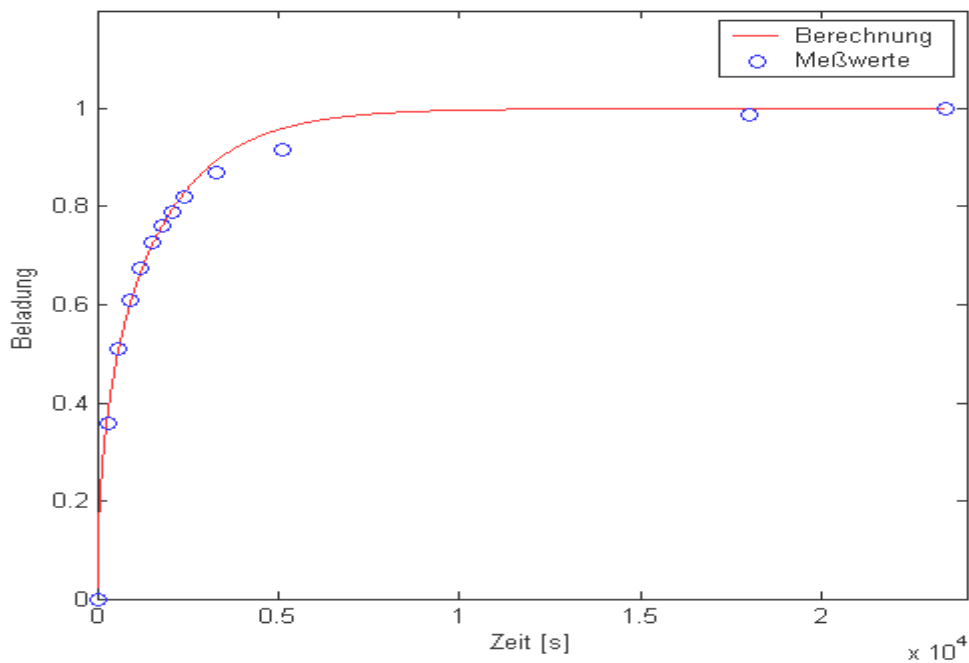


Abb. 6.5: Vergleich von experimentelle Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
PP; dp: 4 mm; OP: 30/70; 35°C

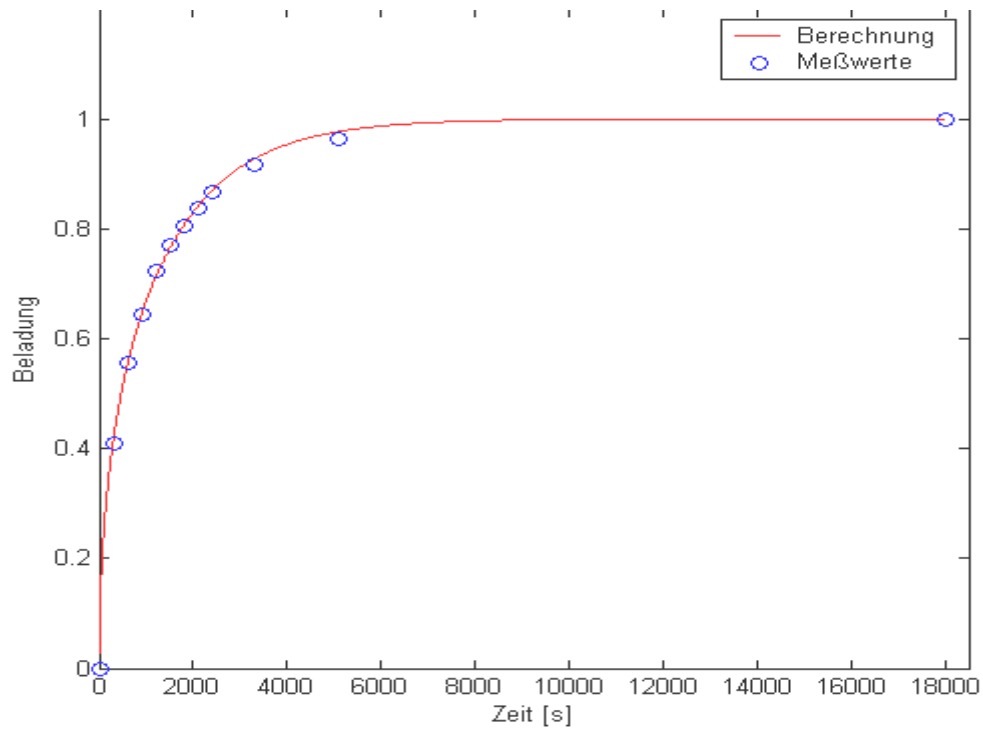


Abb. 6.6: Vergleich von experimentelle Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
PP; dp: 4 mm; OP: 30/70; 45°C

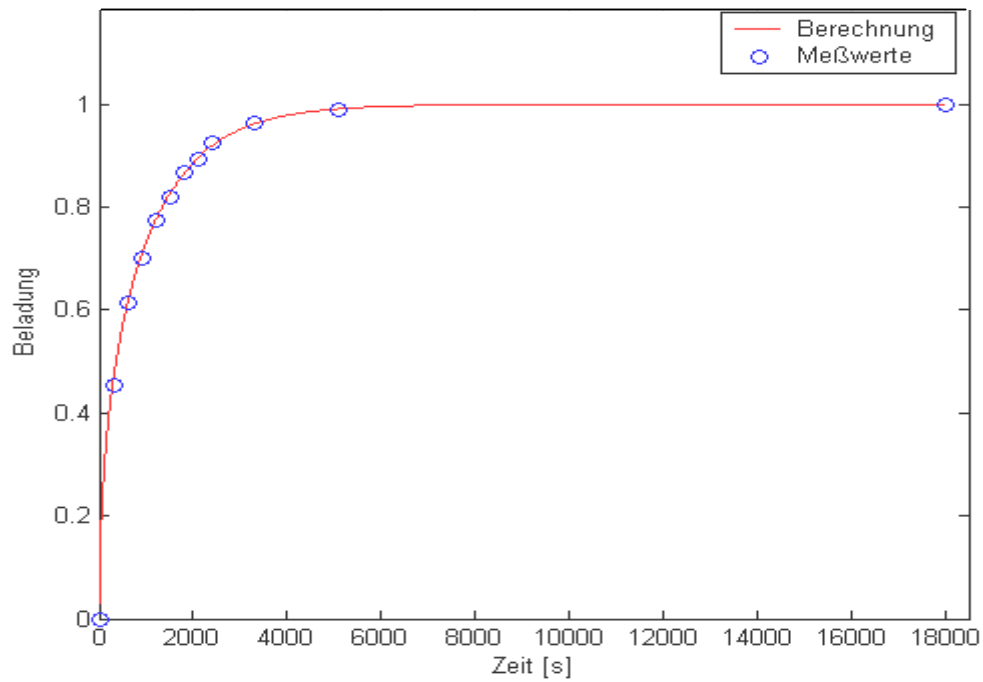


Abb. 6.7: Vergleich von experimentelle Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
PP; dp: 4 mm; OP: 30/70; 55°C

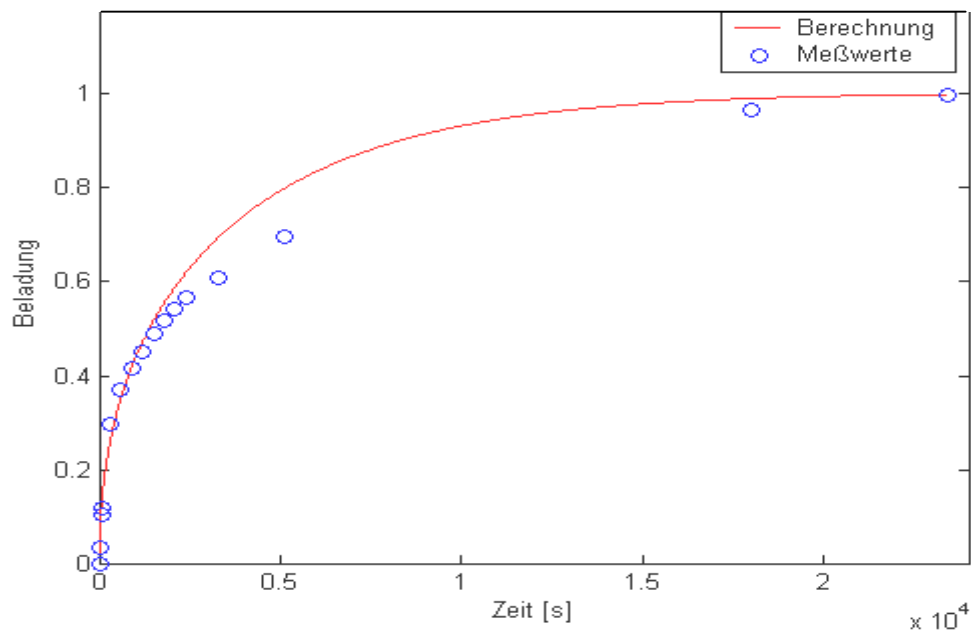


Abb. 6.8: Vergleich von experimentellen Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
LDPE; dp: 4 mm; OP: 30/70; 25°C

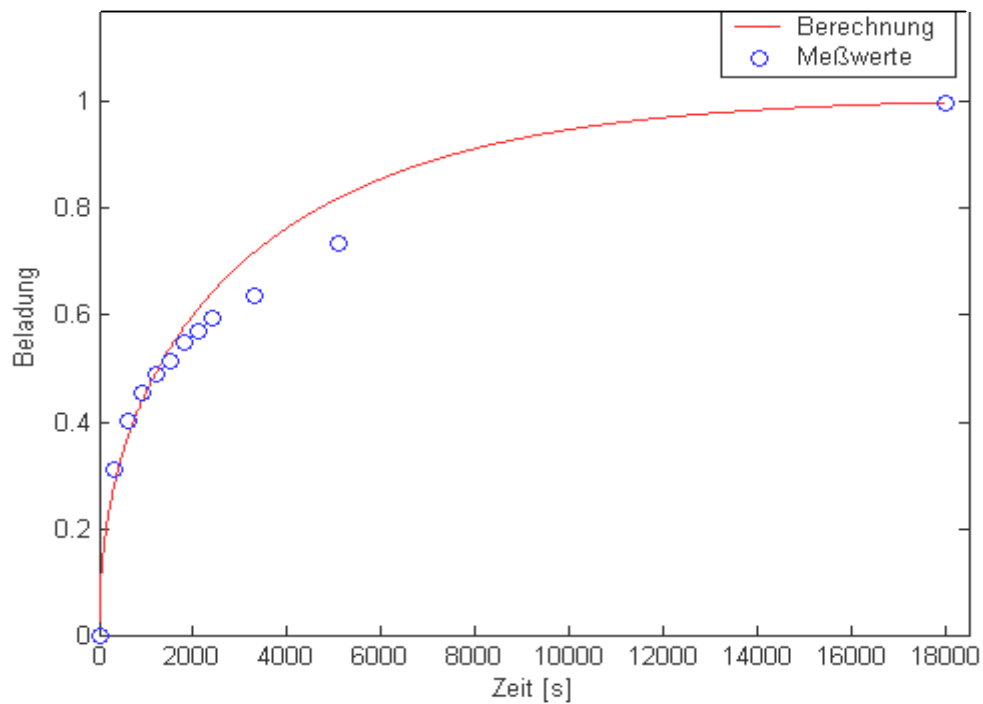


Abb. 6.9: Vergleich von experimentellen Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
LDPE; dp: 4 mm; OP: 30/70; 35°C



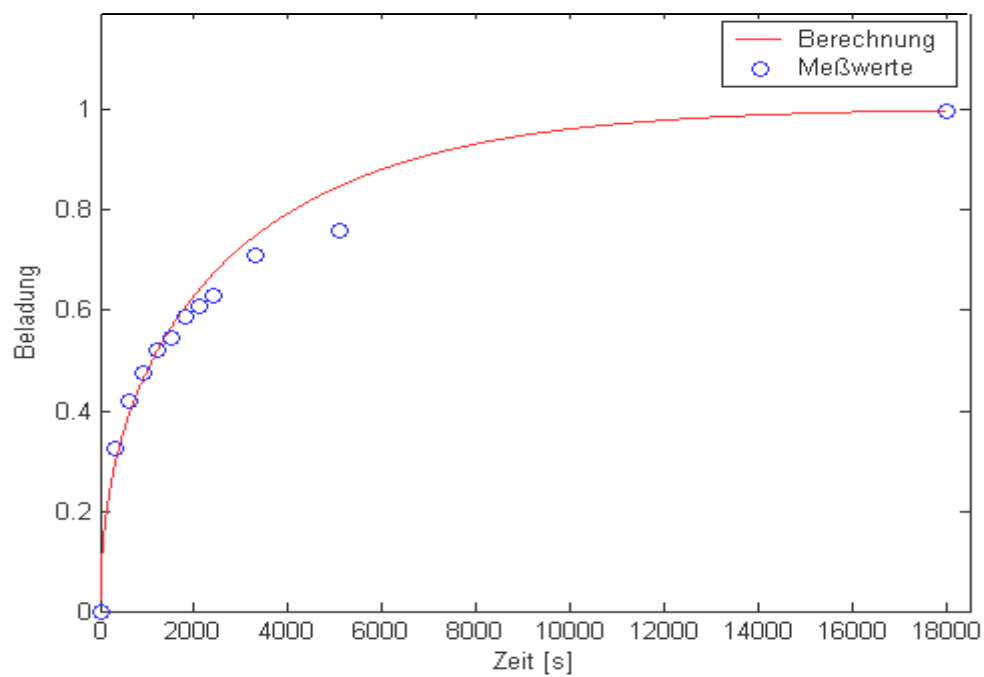


Abb. 6.10: Vergleich von experimentelle Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
LDPE; dp: 4 mm; OP: 30/70; 45°C

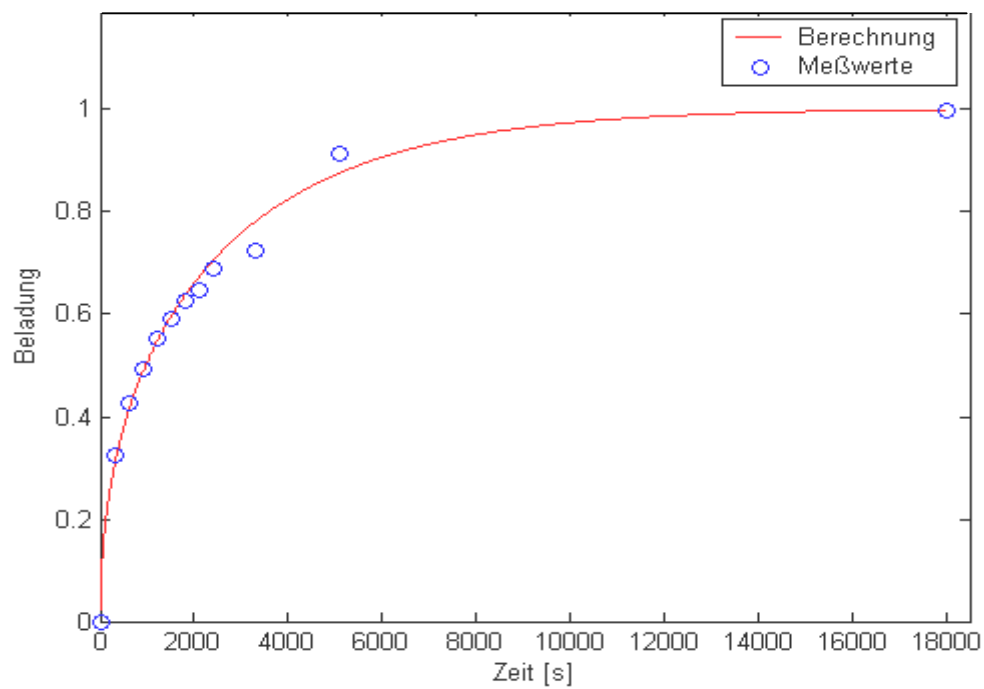


Abb. 6.11: Vergleich von experimentelle Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
LDPE; dp: 4 mm; OP: 30/70; 55°C

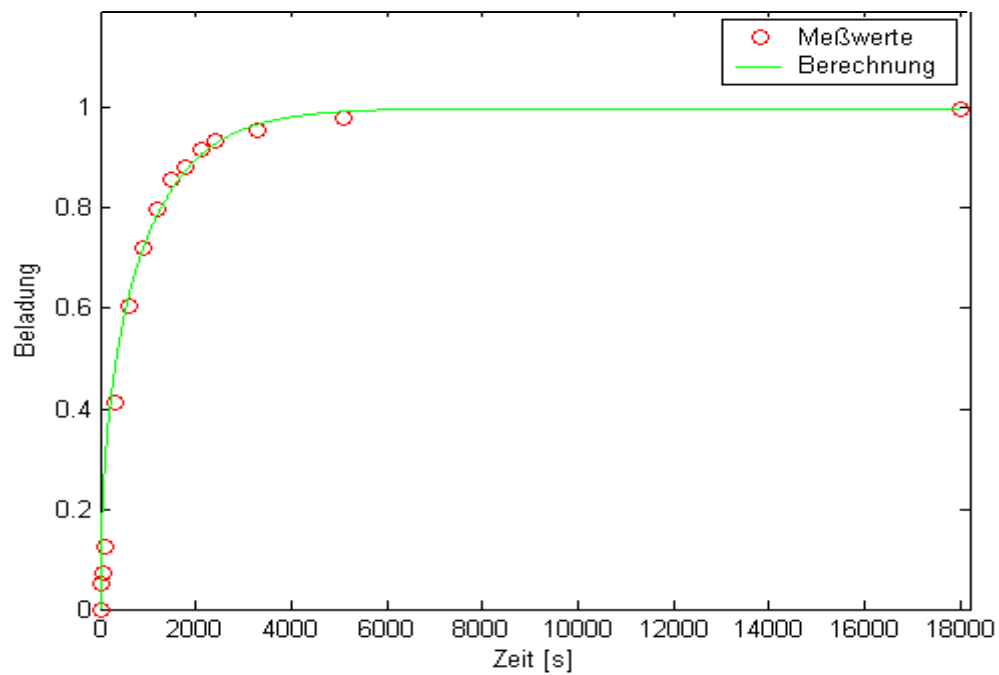


Abb. 6.12: Vergleich von experimentelle Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
PA; dp: 4 mm; OP: 30/70; 25°C

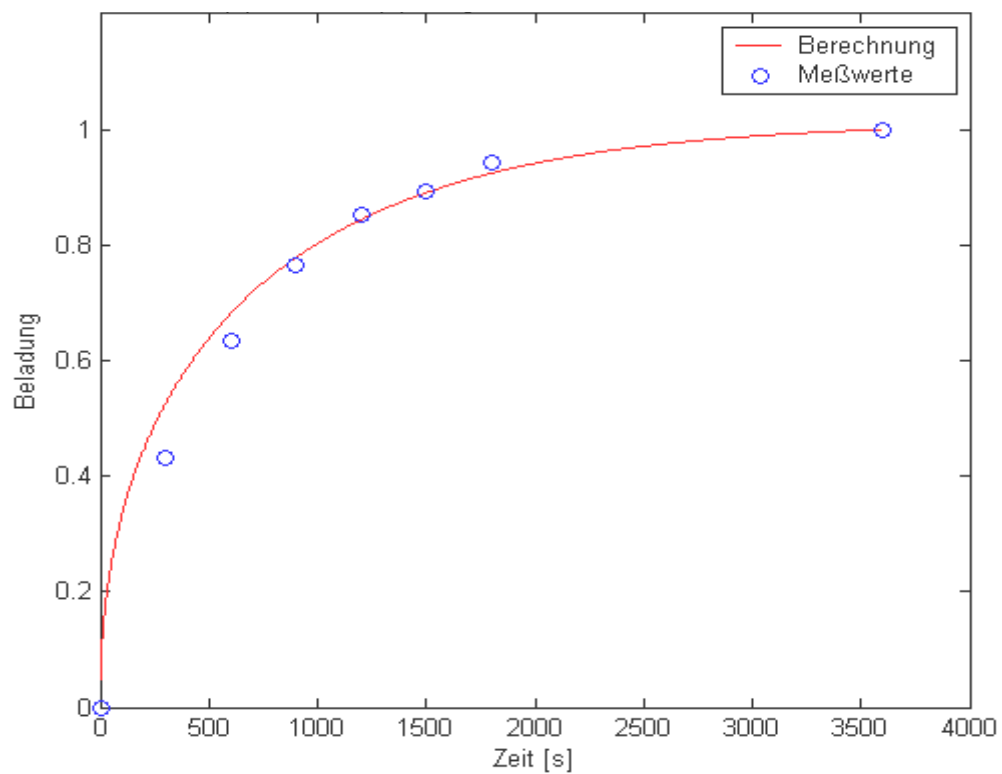


Abb. 6.13: Vergleich von experimentelle Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
PA; dp: 4 mm; OP: 30/70; 35°C

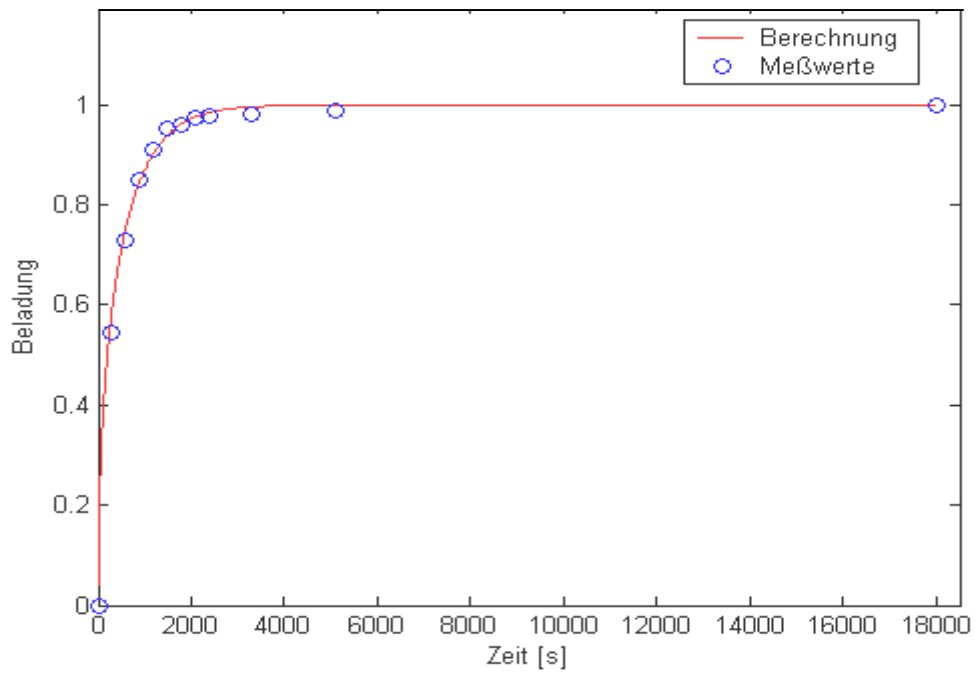


Abb. 6.14: Vergleich von experimentelle Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
PA; dp: 4 mm; OP: 30/70; 55°C

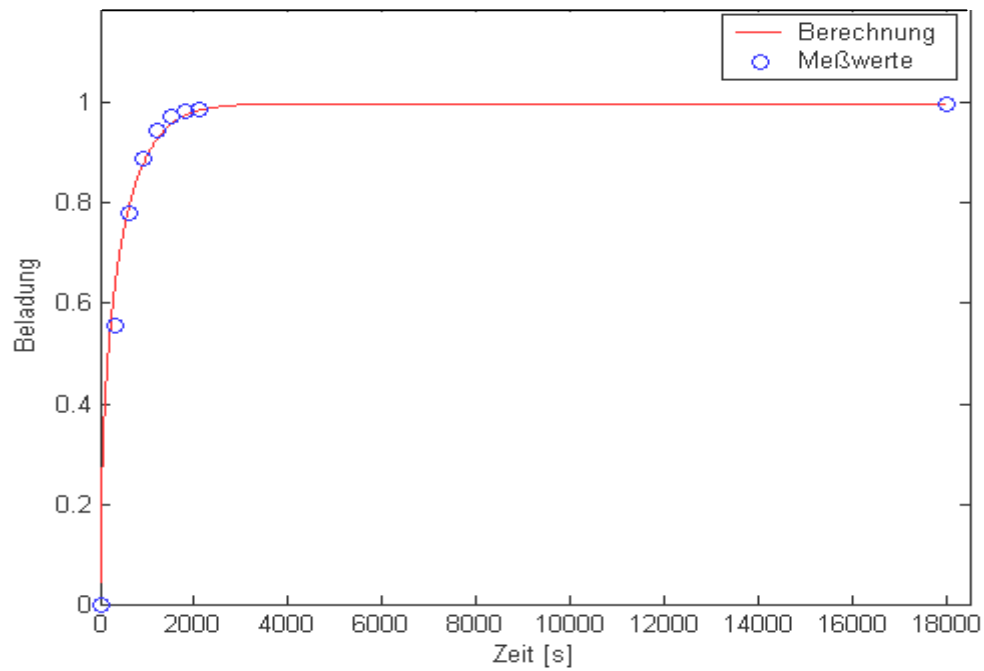


Abb. 6.15: Vergleich von experimentelle Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve  
PA; dp: 4 mm; OP: 30/70; 55°C

Die Abbildungen 6.4 bis Abb. 6.7 zeigen den Vergleich von experimentellen Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve bei der Extraktion mit PP-Partikeln. Der Anteil der Diffusion am Stofftransport ist hier wie auch bei der Extraktion mit PA-, und LDPE-Partikeln immer 100%. Das Plateau wird erreicht, wenn die Stoffübertragung abgeschlossen ist.

Die Abbildungen 6.8 bis 6.11 zeigen den Vergleich der experimentellen Daten mit den berechneten Beladungs-Zeit-Kurven bei der Extraktion mit den LDPE-Partikeln. Nach genauerer Betrachtung von Abbildungen 6.8 bis 6.11 erkennt man, dass hier der quasistationäre Bereich im Vergleich zu Abbildungen 6.4 bis 6.7 relativ spät erreicht wird. Die niedrigen Diffusionskoeffizienten sind die Ursache für diese Kurvenverläufe.

Die Abbildungen 6.12 bis 6.15 zeigen den Vergleich von experimentellen Daten mit berechneter Beladungs-Zeit-Kurve bei der Extraktion mit PA-Partikeln. Aus Abbildungen 6.12 bis 6.15 geht hervor, dass der quasistationäre Bereich noch schneller erreicht wird als bei der Extraktion mit PP-Partikeln (Abb. 6.4 bis 6.7) und mit LDPE-Partikeln (Abb. 6.8 bis 6.11). Dies bedeutet, dass bei der Extraktion mit PA-Partikeln die Zinkkonzentration in der wässrigen Phase schneller abnimmt als bei der Extraktion mit PP- und LDPE-Partikeln. Deshalb sind auch die Diffusionskoeffizienten bei der Extraktion mit PA-Partikeln größer als Diffusionskoeffizienten bei der Extraktion mit PP- und LDPE-Partikeln.

Der Wert des Porendiffusionskoeffizienten bei der Extraktion mit PA-Partikeln bei 25° C liegt etwas darunter im Vergleich mit dem Ergebnis von Mörters und Bart die nach der Methode von Wilke und Chang den Diffusionskoeffizienten ( $3,37 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) des organischen Komplexes  $\text{ZnR}_2\text{RH}$  ( zirkulierender sowie oszillierender Tropfen,  $d = 4 \text{ mm}$ ) bei unendlicher Verdünnung in Isododekan berechnet hatten [6.14].

Fernandez gibt den Diffusionskoeffizienten des  $\text{Zn/D2EHPA}$ -Komplexes in n-Dodekan zu  $1,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  an [6.32]; der hier bei der Extraktion mit PP-Partikeln bei 25° C bestimmte Wert für die von Stoffdaten und chemischen Verhalten her ähnliche Substanz Isododekan liegt etwas darüber.

Der Wert des Porendiffusionskoeffizienten bei der Extraktion mit LDPE-Partikeln bei 25° C liegt etwas drüber im Vergleich mit dem Ergebnis von Schoener, der nach der Methode von Wilke und Chang den Diffusionskoeffizienten (6,65 · 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s) des organischen Komplexes ZnR<sub>2</sub>RH bei unendlicher Verdünnung in Isododekan berechnet hatte [6.22].

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Transporthypothesen für die Extraktion in porösen Partikeln hergeleitet und die Methoden zur Bestimmung der charakteristischen Transportgrößen dargestellt worden sind, ist es von Interesse zu sehen, inwieweit diese Modellvorstellungen die tatsächlich ablaufenden Vorgänge bei der Extraktion von Metall-Ionen aus wässrigen Lösungen beschreiben können. Es wird im Folgenden eine qualitative Schlussfolgerung hinsichtlich des maßgeblichen inneren Transportweges aus der Konzentrationsabhängigkeit des Porendiffusionskoeffizienten abgeleitet. Eine solche Abhängigkeit ist in den Abbildungen 6.16 bis 6.18 dargestellt. Als repräsentative Konzentration wurde die Konzentration der organischen Phase gewählt. Man kann den Darstellungen entnehmen, dass die aus experimentellen Daten ermittelten Porendiffusionskoeffizienten bei allen Partikelsorten kleiner sind und entsprechen den Werten, die noch als physikalisch sinnvoll angesehen werden können. Für die Grenzwerte, die den Fall der unbehinderten Diffusion in der Porenflüssigkeit und ohne Umwege bis zur Partikelmitte verlaufenden Transportwegen wiedergeben, gilt die Beziehung:

$$D_p = \varepsilon_p * D_L \quad (6.23)$$

Die nach diesen Überlegungen zu kleinen Werte des Porendiffusionskoeffizienten lassen einen zusätzlichen Stoffstrom im Partikel ausschließen. Das heißt, die an der Phasengrenze gebildete Komplexmoleküle sind ausschließlich in der Porenflüssigkeit, sie werden nicht „adsorbiert“ und es findet keine Diffusion der „adsorbierten“ Moleküle an der großen inneren Partikeloberfläche statt, die einen zusätzlichen Stoffstrom dargestellt hätte und zu hohen Werte des Porendiffusionskoeffizienten führen würde.

Bei dieser Arbeit ist D<sub>L</sub> (3,79 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s) der Diffusionskoeffizient des organischen Zn-Komplexes bei unendlicher Verdünnung in Isododekan, berechnet nach der

Methode von Wilke und Chang [6.14]. Die gestrichelte Linie in Abbildungen 6.16 bis 6.18 stellt  $D_p = \varepsilon_p * D_L$  dar, wobei  $\varepsilon_p$  die Porosität der eingesetzten Partikeln ist.

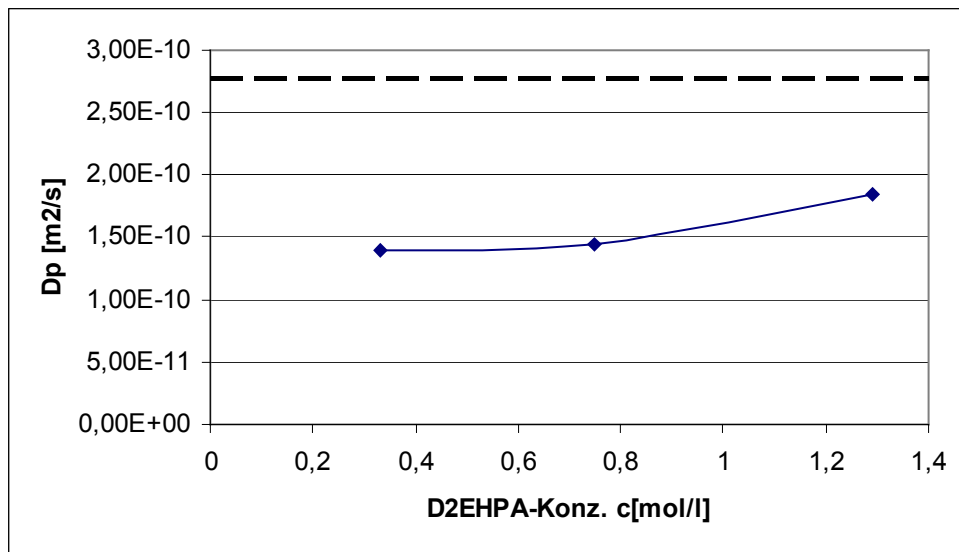


Abb. 6.16: Änderung des Porendiffusionskoeffizienten  $D_p$  mit der Konzentration der organischen Phase bei der Extraktion mit PP-Partikeln bei 25° C

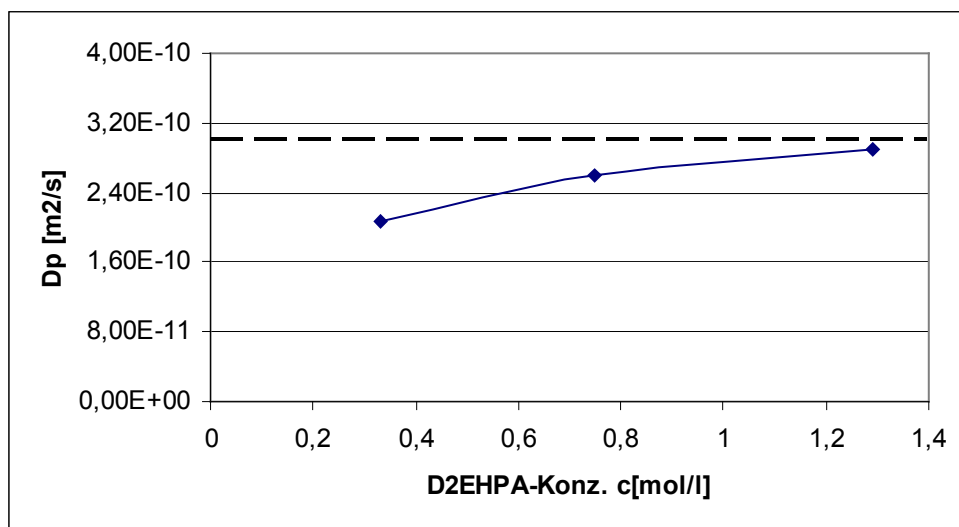


Abb. 6.17: Änderung des Porendiffusionskoeffizienten  $D_p$  mit der Konzentration der organischen Phase bei der Extraktion mit PA-Partikeln bei 25° C

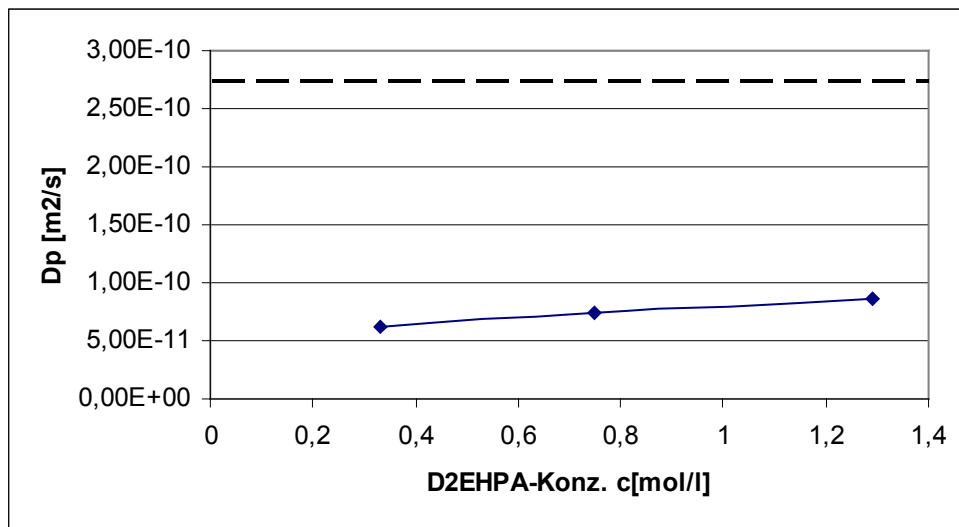


Abb. 6.18: Änderung des Porendiffusionskoeffizienten  $D_p$  mit der Konzentration der organischen Phase bei der Extraktion mit PA-Partikeln bei 25° C

Es errechnet sich bei Verwendung des Diffusionskoeffizienten nach Wilke und Chang ein schnellerer Konzentrationsanstieg, was im höheren Wert dieses Diffusionskoeffizienten begründet ist. Bei Einsatz eines nach der Methode von Wilke und Chang bestimmten Diffusionskoeffizienten wird in diesem Fall eine höhere Stoffübergangsgeschwindigkeit vorausberechnet, als bei Verwendung der in dieser Arbeit bestimmten Porendiffusionskoeffizienten.

Die Korrelation nach Wilke und Chang wurde zur Berechnung von Vergleichsgrößen zu Experimentaldaten verwendet. Übersichten über weitere Korrelationen zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten in binären und ternären Systemen sind in der Literatur zu finden [6.34] [6.35] [6.36].

Der Stofftransport im Partikel wird auch als aktivierte Diffusion bezeichnet, weil Aktivierungsschwellen zu überwinden sind [6.16]. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur lässt sich mit der bekannten Beziehung darstellen:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{R T} \quad (6.24)$$

D: Diffusionskoeffizient

$D_0$ : Vorexponentieller Faktor

$E_a$ : Aktivierungsenergie

T: Temperatur

Abbildung 6.19 zeigt die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D nach Arrhenius bei der Reaktion mit PP-Partikeln. Für die Partikelsorte PA und LDPE befinden sich die Abbildungen im Anhang.

	PA	PP	LDPE
Aktivierungsenergie $E_a$	19,8 kJ / mol	16,5 kJ / mol	10,09 kJ / mol

Tab. 6.2: Vergleich der Aktivierungsenergie bezüglich der Diffusionskoeffizienten

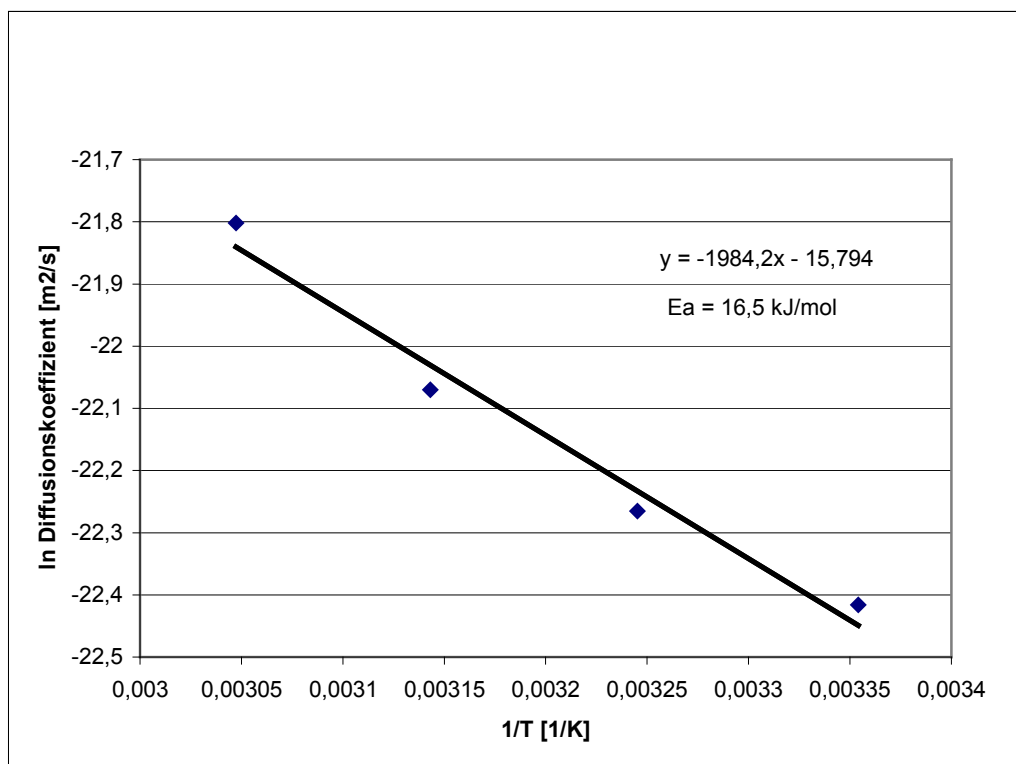


Abb. 6.19: Arrhenius Auftragung von  $\ln D$  gegen  $1/T$ , PP;  $d_p$ : 4 mm;  $m$ : 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml



Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ist um so größer, je höher die Aktivierungsenergie der Reaktion ist. Die Abbildungen 6.20 bis 6.22 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten bei der Extraktion mit PA-, PP- und LDPE-Partikeln. Anhand dieser Abbildungen ist zu erkennen, dass die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur nicht linear sondern exponentiell ist. Wie zu erwarten war, weist die Extraktion mit PA-Partikeln höhere Diffusionskoeffizienten bei der jeweiligen Extraktionstemperatur auf als bei der Extraktion mit PP- und LDPE-Partikeln.

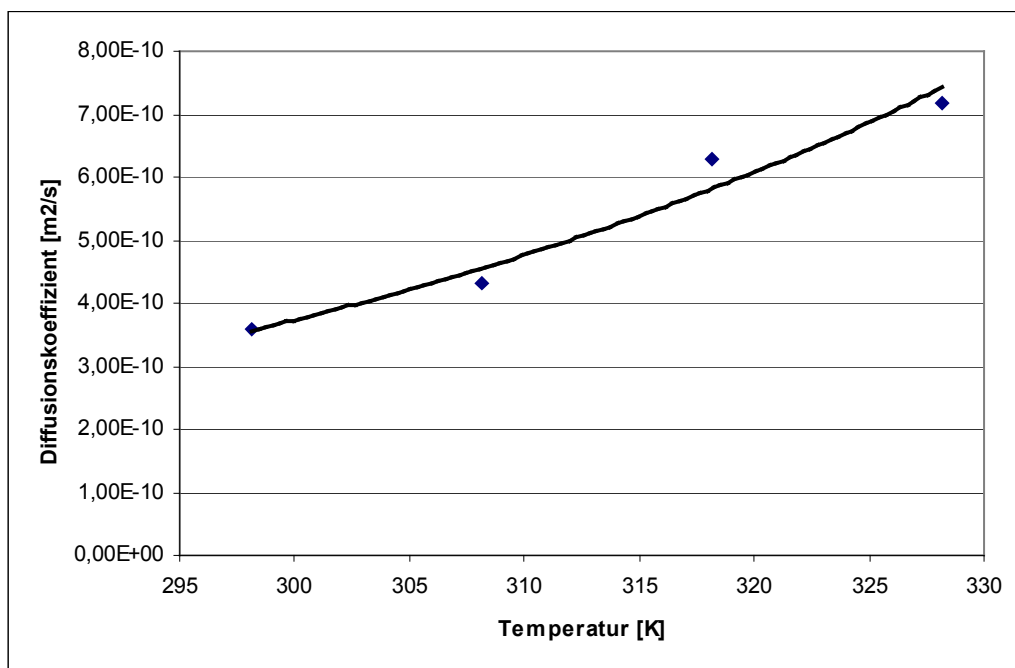


Abb. 6.20: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur,  
PA; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

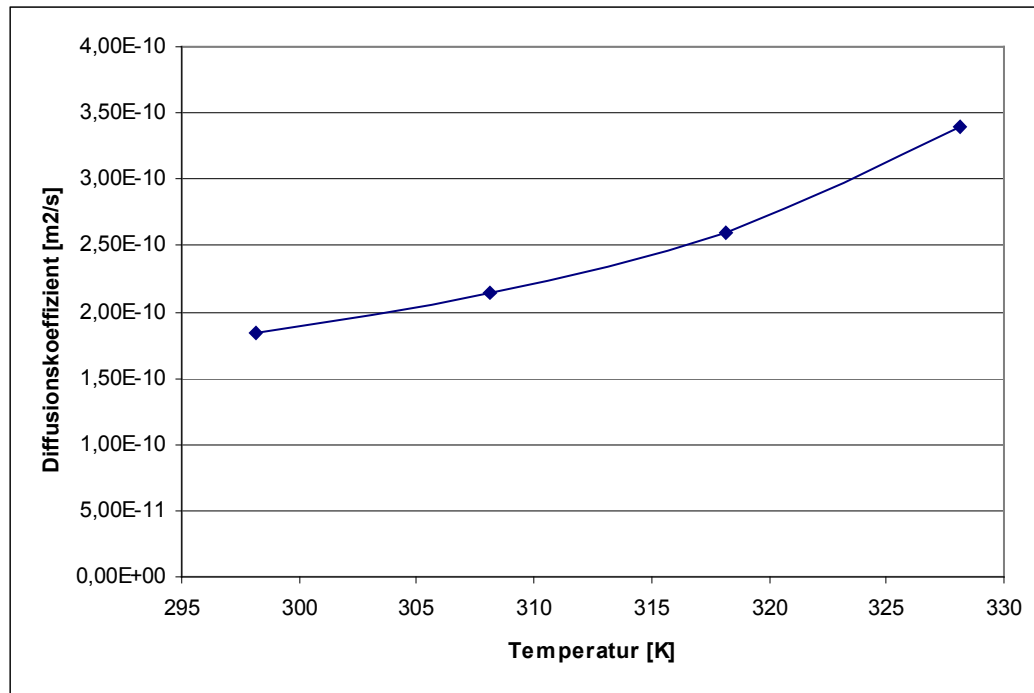


Abb. 6.21: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur, PP; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

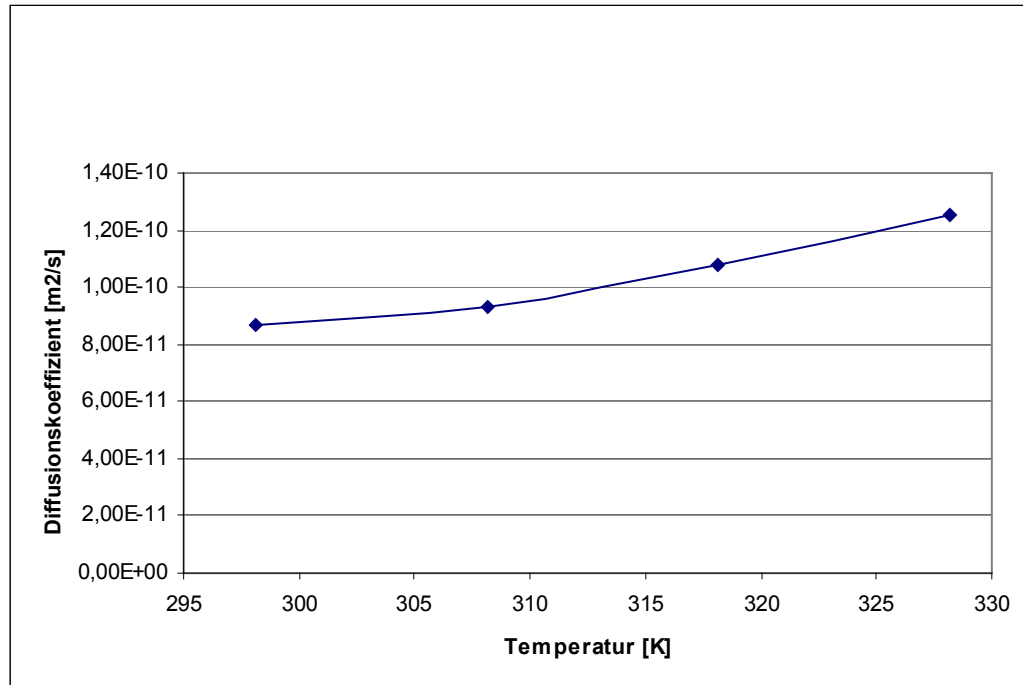


Abb. 6.22: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur, LDPE; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

Außer von der Temperatur hängt der Diffusionskoeffizient noch vom Durchmesser der eingesetzten Partikeln ab. In der Tabelle 6.3 sind die Diffusionswerte für die PP-Partikeln eingetragen. Aus der Tabelle 6.3 wird ersichtlich, dass PP ( $d_p=400\text{ }\mu\text{m}$ ) höhere Diffusionswerte aufweist als PP ( $d_p=4\text{ mm}$ ) und PP ( $d_p=1000\text{ }\mu\text{m}$ ). Folgendes ist bei der Versuchsdurchführung festgestellt worden : Je kleiner der Durchmesser ist, desto größer ist die Austauschfläche, sodass Komponente schneller an der Phasengrenze reagieren und die gebildeten Komplexen diffundieren schließlich in den Poren der Partikeln. Abbildung 6.23 zeigt die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur und Durchmesser der Partikeln. Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten wurden wie am Anfang dieses Kapitels erwähnt, die Gleichungen 6.14 und 6.22 verwendet.

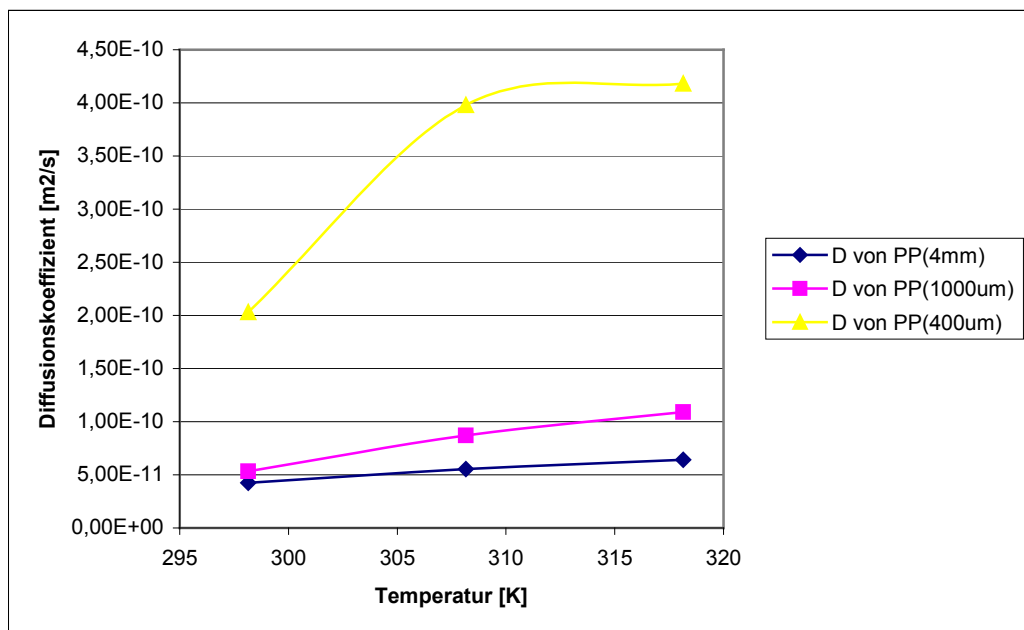


Abb. 6.23: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur für PP, 80 l/h;  
m: 5 g; OP: 30/70; V: 1880 ml

	PP (4 mm)	PP (1000 $\mu\text{m}$ )	PP (400 $\mu\text{m}$ )
Aktivierungsenergie $E_a$	7,8 kJ / mol	28,4 kJ / mol	28,7 kJ / mol

Tab. 6.3: Vergleich der Aktivierungsenergie bezüglich der Diffusionskoeffizienten

Temperatur / °C	PP (4 mm) / $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	PP (1000 $\mu\text{m}$ ) / $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	PP (400 $\mu\text{m}$ ) / $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
25	5,26	5,32	20,3
35	5,53	8,71	39,8
45	6,42	10,9	42,3

m: 5 g ; V: 1880 ml; OP: 30/70; 80 l/h

Tab. 6.4: Vergleich der Diffusionskoeffizienten PP (4 mm; 1000  $\mu\text{m}$ ; 400  $\mu\text{m}$ )

Die Tabellen 6.3 und 6.4 zeigen, dass die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten um so größer ist, je höher die Aktivierungsenergie der Diffusion ist. Die Erhöhung der Temperatur hat auch Auswirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Zink und D2EHPA. Je höher die Temperatur desto höher ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Je höher diese ist, desto höher ist auch die Diffusionsgeschwindigkeit der gebildeten Komplexen zwischen  $\text{Zn}^{2+}$  und D2EHPA in den Poren der Partikeln.

Kinetischen Ansätzen, wie sie für viele technisch wichtige Reaktionen auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen abgeleitet werden, liegen meist Vereinfachungen und teils nicht voll abgesicherte Annahmen über den Mechanismus zugrunde. In vielen Fällen steht nur ein sog. formalkinetischer Ansatz zur Verfügung, mit dem der zeitliche Ablauf der Reaktion quantitativ erfasst werden kann, ohne dass aber das Reaktionsgeschehen an der Phasengrenze näher bekannt ist. Solche formalkinetischen Ansätze reichen für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten völlig aus (siehe auch Kapitel 6.6.1).

Abbildung 6.24 zeigt exemplarisch die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Extraktion mit PP-Partikeln.

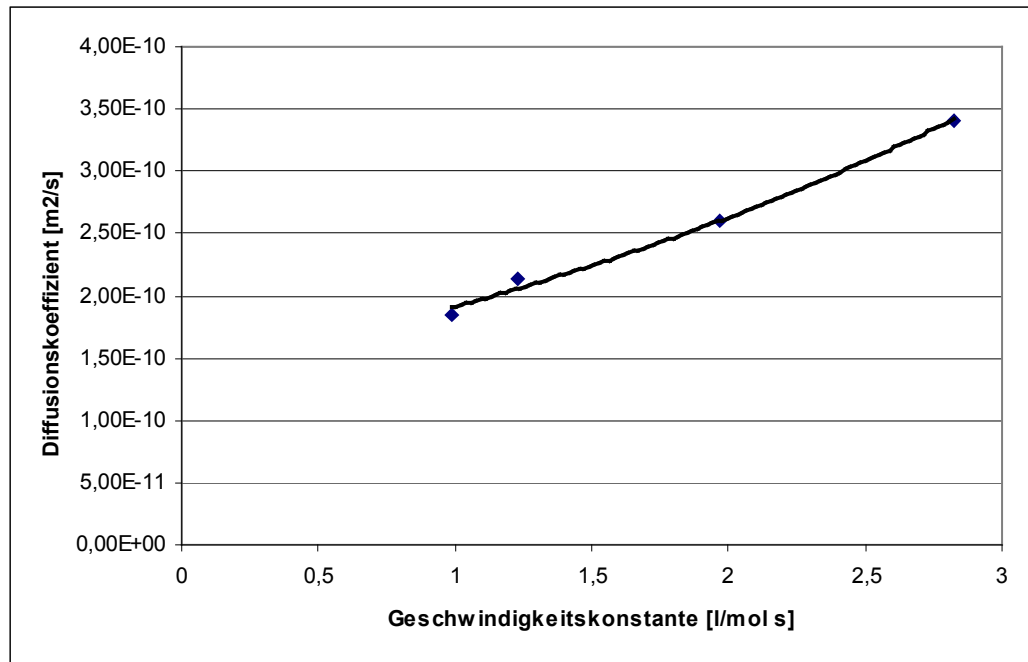


Abb. 6.24: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Geschwindigkeitskonstante für PP;  $d_p$ : 4 mm;  $m$ : 30 g; 80 l/h; OP: 30/70;  $V$ : 1880 ml

## 6.3 Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten

### 6.3.1 Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten aus Experimenten

Zur Beschreibung des zeitlichen Ablaufs der Extraktion muss neben den Extraktionsgleichgewichten sowie Partikelkenndaten auch der Stoffübergangskoeffizient bekannt sein. Diese charakteristische Stofftransportgröße wird bei dieser Arbeit sowohl experimentell ermittelt als auch mit Hilfe von Korrelationen, die in der Literatur zur Stoffübertragung vorgeschlagen sind, berechnet. Ferner werden die Werte verglichen.

#### 6.3.1.1 Modellvorstellung

Sorptivmoleküle, die an der Phasengrenze mit D2EHPA-Moleküle reagieren, müssen zunächst von der freien Lösung an die äußere Partikeloberfläche transportiert werden. Diesem Stofftransportschritt wirkt ein Widerstand entgegen, den man sich in einer das Partikelkorn umgebenden Grenzschicht vorzustellen hat.

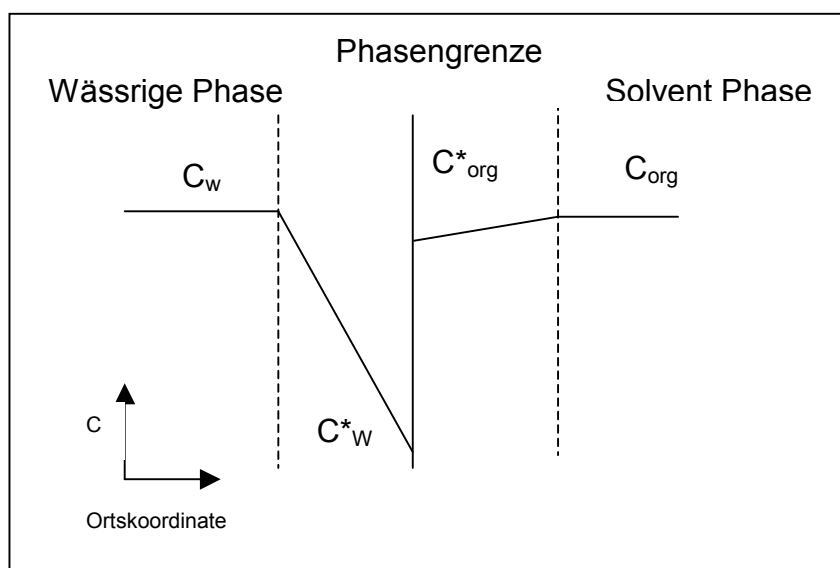


Abb. 6.25: Einseitige Gleichgewichtslage

Diesem Modell liegen vereinfachende Annahmen zugrunde. Außerhalb der Konzentrationsgrenzschicht ist das Fluid ideal vermischt, es liegt deshalb ein Transportwiderstand nur im Film, nämlich in der Konzentrationsgrenzschicht vor (siehe auch Kapitel 6.3.3). Weiterhin wird angenommen, dass die Dichte sowie der Diffusionskoeffizient konstant sind. Außerdem soll die Stoffstromdichte klein sein.

Abbildung 6.25 stellt der in dieser Arbeit bei der Berechnung von Stoffübergangskoeffizienten angenommene Grenzfall dar, bei dem durch eine sehr einseitige Gleichgewichtslage (dann ist eine Grenzflächenkonzentration gegenüber der Bulkkonzentration vernachlässigbar klein) eine einseitige Stofftransportlimitierung (einseitige Widerstandslage) erzwungen wird. Die Beschreibung beschränkt sich auf eine Transportgleichung und eindeutige Zuordnung auf dann nur einen Koeffizienten.

Bei eindimensionaler stationärer Diffusion gilt die vereinfachte Gleichung:

$$u \frac{\partial c_a}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c_a}{\partial y^2} \quad (6.24)$$

oder, da  $\frac{\partial c_a}{\partial x} = 0$  ist, schließlich Gleichung:

$$\frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0} - c_{A\delta}} = \frac{y}{\delta_c} \quad (6.25)$$

Es liegt also ein linearer Konzentrationsabfall in y-Richtung vor, welcher dem in einem stagnierenden Film der Dicke  $\delta_c$  ähnlich ist. Der Stoffstromdichte beträgt:

$$\dot{n}_{A0} = D \frac{(c_{A0} - c_{A\delta})}{\delta_c} \quad (6.26)$$

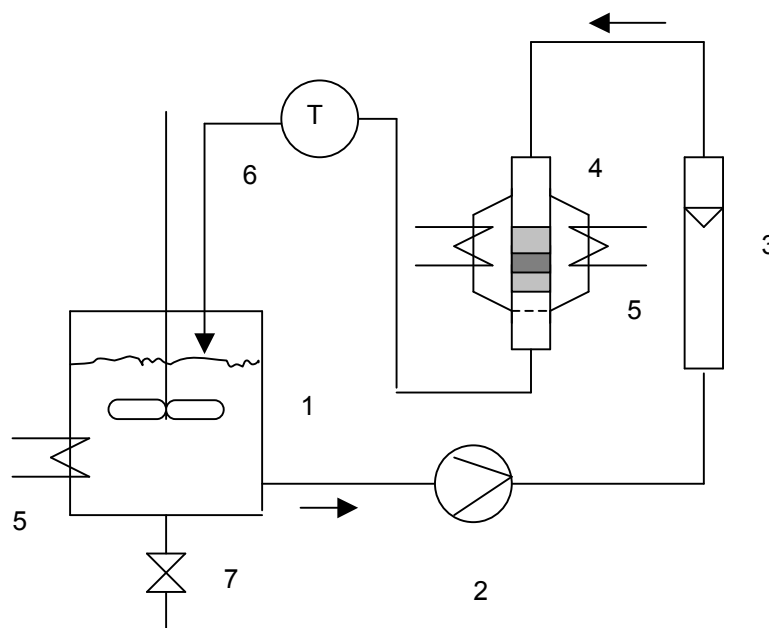
wobei

$$\beta = \frac{D}{\delta_c} \quad (6.27)$$

Für die Auswertung kam bei Vernachlässigung der Konzentration an der Phasengrenze :  $c_w^* \ll c_w$  folgende Gleichung zur Anwendung:

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -\beta^* \frac{m^* a_s^* t}{V} \quad (6.28)$$

Es sind bei dieser Arbeit Versuchsmethoden entwickelt worden, bei denen definierte Strömungsbedingungen eingestellt werden können. Eine solche Versuchsanordnung ist in Abbildung 6.26 dargestellt. Die Umströmungsbedingungen haben einen wesentlichen Einfluss auf den äußeren Stoffübergang. Die Stoffübergangskoeffizienten, die mit einer solchen Versuchsanordnung ermittelt werden, sind auf einen Festbettextraktor übertragbar.



1. Vorlage; 2. Pumpe; 3. Schwebekörperdurchflussmesser; 4. Messzelle; 5. Wärmeaustauscher; 6. Thermometer; 7. Ventil.

Abb. 6.26: Apparatur zur Ermittlung kinetischer Parameter bei definierter Umströmung der Partikeln



Die wässrige Lösung wird aus einem gut durchmischten Vorratsgefäß durch eine Messzelle gepumpt, in der sich eine Schüttung des Partikelmaterials befindet. Nach dem Durchströmen der Partikelpackung fließt die Lösung zurück in das Vorratsgefäß. Die Strömungsbedingungen werden mit einem Durchflussmessgerät eingestellt. Damit ist es möglich, die aus solchen Versuchen ermittelten Stoffübergangskoeffizienten direkt auf Festbettextraktor, die unter den gleichen hydrodynamischen Bedingungen betrieben werden, zu übertragen.

Die in der Abbildung 6.26 dargestellte Apparatur kann als quasi ideal durchmischter Rührkessel aufgefasst werden, solange die Konzentrationsänderung in der Flüssigkeit zwischen dem Zulauf und dem Ablauf der Schüttung differentiell klein bleibt (DFB-Reaktor: Differential fixed bed-reactor). Ein Nachteil des DFB-Reaktors bei der experimentellen Ermittlung von Stoffübergangskoeffizienten liegt im Einfluss des Totzeitverhaltens des Systems. Gerade zu Versuchsbeginn, also bei den Messpunkten, mit denen eine einfache Auswertung entsprechend Gleichung (6.28) möglich ist, wirkt sich dieser Effekt unter Umständen aus.

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung erhält man eine schnellere Abnahme der Konzentration und damit eine größere Steigung der Geraden (Gleichung 6.28), die dem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  direkt proportional ist.

### **6.3.2 Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten aus Korrelationen**

Die experimentelle Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  erfordert vor allem dann einen großen Zeitaufwand, wenn die Werte für mehrere Sorptiv-Systeme und bei verschiedenen hydrodynamischen Bedingungen zu ermitteln sind. Da Stoffübergangsprobleme in der chemischen und thermischen Verfahrenstechnik häufig vorkommen, wird dort schon seit langem versucht, die Vielzahl von experimentellen Beobachtungen zusammenzufassen, um die für eine Anlagenberechnung benötigten Stoffübergangskoeffizienten mit Hilfe empirischer Korrelationen berechnen zu können.

Der Stoffübergangskoeffizient wird dabei stets als Funktion dimensionsloser Kennzahlen dargestellt, mit denen die hydrodynamischen Bedingungen, die physikalisch-chemischen Eigenschaften des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels und die Geometrie des Korns in eindeutiger Weise charakterisiert werden.

Als dimensionslose Kennzahlen zur Berechnung des Stoffüberganges an kugelförmige Partikeln benutzt man die Reynolds- (Re), die Schmidt- (Sc) und die Sherwood-Zahl (Sh), die wie folgt definiert sind:

$$\text{Re} = \frac{d_p \cdot u}{\nu} \quad (6.29)$$

mit

$$u = \frac{v_F}{\varepsilon}, \quad (6.30)$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_L} \quad (6.31)$$

Es bedeutet:

$u$  : effektive Umströmungsgeschwindigkeit der Partikeln

$\nu$  : kinematische Viskosität des Lösungsmittels

$d_p$  : Durchmesser der Partikeln

$D_L$  : Diffusionskoeffizient der Substanz im Lösungsmittel.

Eine häufig verwendete Korrelation zur Berechnung des Stoffüberganges an einzelne Kugeln und Kugelschüttungen wurde von GNIELINSKI aufgestellt [6.17] [6.18]. Bei ihrer Formulierung wurden auch andere vorgeschlagene Korrelationen berücksichtigt. Es wird dabei angenommen, dass der Stofftransport von der Art der Umströmung der Partikeln abhängt, und zwischen laminarer und turbulenter Strömung unterschieden. Die Sherwood-Zahl, das heißt der dimensionslose Stoffübergangskoeffizient, ist in beiden Fällen eine Funktion der anderen Kennzahlen.

$$\text{Sh}_{\text{lam}} = 0.664 \text{Sc}^{1/3} \text{Re}^{1/2} \quad (6.32)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 Re^{0,8} Sc}{1 + 2,44 Re^{-0,1} (Sc^{2/3} - 1)} \quad (6.33)$$

Eine für den Übergangsbereich zwischen den Strömungsformen gültige Beziehung für die Einzelkugel ergibt sich aus der quadratischen Überlagerung der beiden Formeln

$$Sh_{EK} = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (6.34)$$

Zur Charakterisierung des Stoffüberganges in Schüttungen aus kugelförmigen Partikeln ist von Schlünder [6.19] die Verwendung eines Schüttungsbeiwertes empfohlen worden, mit dem aus der Sherwood-Zahl für den Einzelkörper ein Stoffübergangskoeffizient für die Schüttung berechnet werden kann:

$$Sh_F = \frac{\beta_L * d_p}{D_L} = [1 + 1,5(1 - \varepsilon)] Sh_{EK} \quad (6.35)$$

Ein Festbettextraktor oder Schüttung kann man sich auch als ein System paralleler Kanäle mit einem hydraulischen Durchmesser  $d_h$  entsprechend

$$d_h = \left( \frac{16 \varepsilon^3}{9\pi(1 - \varepsilon)^2} \right)^{1/3} * d \quad (6.36)$$

vorstellen.

Dieses System hat dasselbe relative Lückenvolumen  $\varepsilon$  und dieselbe volumenbezogene Oberfläche  $a_s$  wie das Partikelsystem. Für Stoffübertragung in solchen Systemen können Gleichungen für die Rohrströmung verwendet werden. Die Kennzahlen werden mit dem hydraulischen Durchmesser  $d_h$  gebildet:

$$Sh_{dh} = \frac{\beta * d_h}{D} \quad (6.37)$$

$$Re_{dh} = \frac{v_F * d_h}{\nu * \varepsilon} \quad (6.38)$$

$$Pe_{dh} = \frac{v_F * d_h}{D * \varepsilon} \quad (6.39)$$

Krischer und Mitarbeiter [6.20] [6.21] haben gezeigt, dass die Gleichungen für die Stoffübertragung bei der Rohrströmung

$$Sh = 0,664 \sqrt{\text{Re} \frac{d}{L}} Sc^{1/3} \quad (6.40)$$

$$Sh = 0,037 (\text{Re}^{0,75} - 180) Sc^{0,42} \left[ 1 + \left( \frac{d}{L} \right)^{2/3} \right] \quad (6.41)$$

sich auf Partikelsysteme anwenden lassen, wenn zu dem für das Partikelsystem gegebenen Verhältnis  $d_h^*/L = d_h^*/d$  ein entsprechender Parameter  $(d/L)_R$  der Rohrströmung bekannt ist.

Es gibt somit zwei Methoden, den Stoffübergang an Partikeln in einem Festbettextraktor zu berechnen: Die erste Methode orientiert sich an Einzelpartikeln ( $d_p$ ) und die zweite am Rohr ( $d_h$ ).

Zur Beurteilung der Ergebnisse sind in der Tabelle 6.5 einige experimentell ermittelte Daten den mit der Korrelation berechneten Stoffübergangskoeffizienten gegenübergestellt worden. Die experimentellen Daten wurden mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode ermittelt. Diese Methode erlaubt einen Vergleich von experimentellen und berechneten Werten, da in den dabei verwendeten Partikelschüttungen definierte hydrodynamische Bedingungen vorliegen. Tabelle 6.5 zeigt einen Vergleich experimentell bestimmter und aus der Korrelation ( $d_p$ ) berechneter Stoffübergangskoeffizienten. Man erkennt aus Abbildung 6.27, dass die aus den beiden Korrelationen berechneten Stoffübergangskoeffizienten teilweise kleiner sind als die experimentell ermittelten Werte, wobei die Abweichungen bei den nach der Korrelation mit hydraulischem Durchmesser berechneten Daten fast immer größer sind als bei den nach der Korrelation mit Partikeldurchmesser. Ein Grund für die Abweichung liegt in der Annahme, dass es sich bei den Körner um kugelförmige

Partikeln gleicher Größe handelt. Es wurden bei dieser Arbeit nur polydisperse Schüttungen (also Schüttungen mit unterschiedlich geformter Partikeln) verwendet.

Volumenstrom	$\beta$ Korrelation (dp)	$\beta$ Exp. (PP)	$\beta$ Exp. (PA)	$\beta$ Exp.(LLDPE)
30 l/h	1,29 E-04 m / s	1,19 E-04 m / s	1,49 E-04 m / s	1,28 E-04 m / s
50 l/h	1,67 E-04 m / s	1,74 E-04 m / s	1,85 E-04 m / s	1,59 E-04 m / s
80 l/h	2,11 E-04 m / s	1,99 E-04 m / s	2,47 E-04 m / s	2,05 E-04 m / s

m: 30 g ; V: 1880 ml; OP: 30/70; dp: 4mm; 25°C

Tab. 6.5: Vergleich experimentell bestimmter und aus der Korrelation berechneter Stoffübergangskoeffizienten

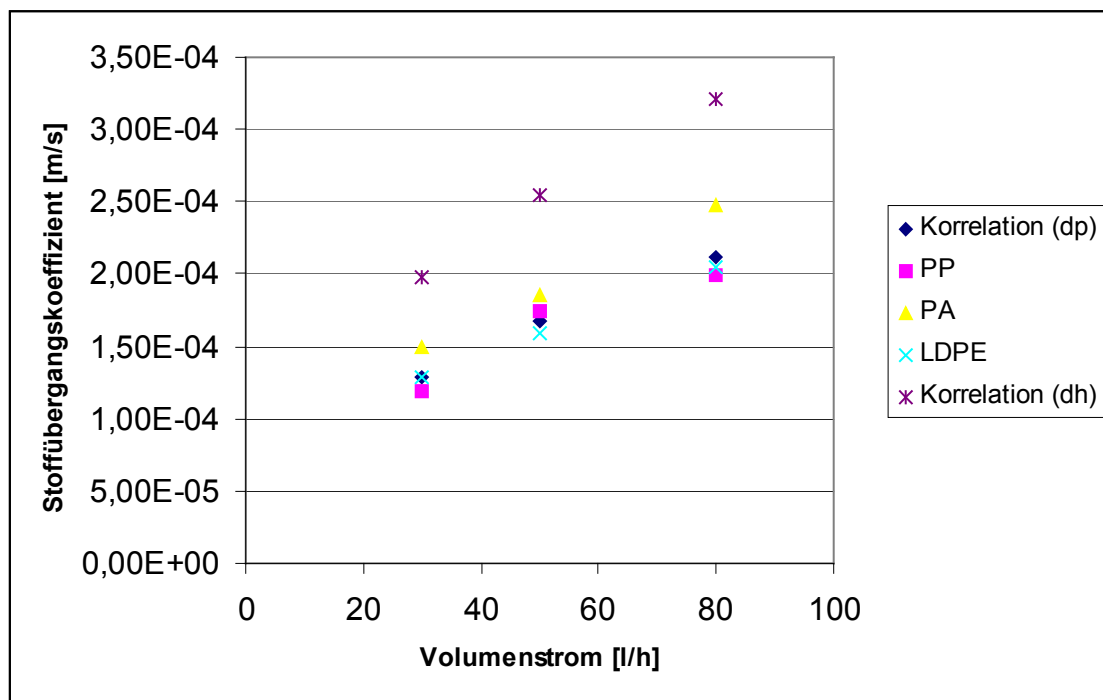


Abb. 6.27: Vergleich experimentell bestimmter und aus der Korrelation berechneter Stoffübergangskoeffizienten

### 6.3.3 Thematik der Widerstandslage

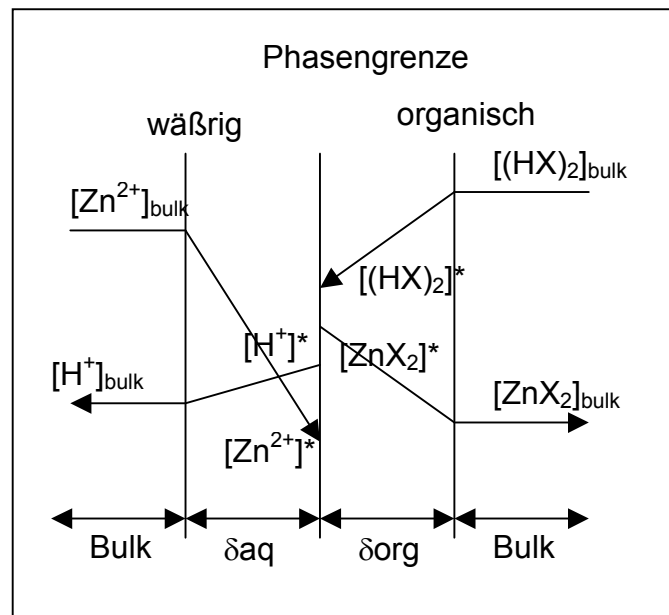
Betrachtet man einen Stoffübergangsprozess zwischen zwei flüssigen Phasen, der durch Transport limitiert ist, so stellt sich die Frage, ob eine einseitige Widerstandslage vorliegt. Die Beurteilung der Widerstandslage geschieht auf Basis der Additivität der Einzelwiderstände in den Phasen, die sich zum Gesamtwiderstand ( $1/\beta_{\text{total,aq}}$ ) addieren:

$$\frac{1}{\beta_{\text{total,aq}}} = \frac{1}{\beta_{\text{aq}}} + \frac{1}{\beta_{\text{org}}^* H} \quad (\text{a})$$

Sofern  $H$  über

$$H = \frac{C_{\text{org GW}}}{C_{\text{aq GW}}} \quad (\text{b})$$

definiert ist. Direkt ablesbar ist daraus, dass einseitige Widerstände bei einseitigen Gleichgewichtslagen  $H \ll 1$ ,  $H \gg 1$  auftreten und nur von diesen abhängig sind.



$$[\text{Zn}^{2+}]^* = 0,001 \text{ mol/l}; [\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l}; [\text{Zn}^{2+}]^* \ll [\text{Zn}^{2+}]$$

Abb. 6.28: Konzentrationsprofile; Hauptwiderstand in der wässrigen Phase

Bei transportlimitierten chemischen Extraktionssystemen dagegen ist eine einseitige Widerstandslage durch entsprechende Wahl von Konzentration und Stoffübertragungsrichtung einstellbar. Ein Konzentrationsgradientenbild ist als Beispiel in Abbildung 6.32 dargestellt. Es zeigt die Transportlimitierung in der Grenzschicht der wässrigen Phase. Die Grenzflächenkonzentration an  $\text{Zn}^{2+}$  ist extrem niedrig, während die Bulkkonzentration an  $\text{Zn}^{2+}$  hoch ist. An der Phasengrenze reagieren die ankommenden Zink-Ionen sofort mit dem Extraktionsmittel aus der organischen Phase [6.22].

Bei solchen Konzentrations- bzw. Stoffaustauschbedingungen ist der resultierende Stoffstrom allein durch:

$$\dot{n}_{zn} = \beta_{zn} * ([\text{Zn}^{2+}] - [\text{Zn}^{2+}]^*), \quad (\text{c})$$

gegeben. Für  $[\text{Zn}^{2+}]^* \ll [\text{Zn}^{2+}]$  ist die „Sternkonzentration“ vernachlässigbar, sodass über eine experimentelle Messung der Stoffstromdichte  $\dot{n}_{zn}$  das zugehörige  $\beta_{zn}$  bestimmt werden kann.

## 6.4 Modell der Extraktion im Festbettextraktor

Bei der Extraktion in einem Festbettextraktor sind Gleichgewicht und Kinetik der Extraktion stets funktional eng miteinander verknüpft, und zwar an jeder Stelle der Schüttung und zu allen Zeiten. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, ihr Zusammen- bzw. Gegeneinanderwirken auf lokaler Ebene und im kleinstmöglichen Maßstab zu untersuchen. Dies führt zur Betrachtung der Vorgänge in differentiell kleinen Kugelschalen der Partikeln und differentiell kleinen Festbettelementen während differentiell kleiner Zeiten. Neben den in dem Kapitel 3 angegebenen Gleichungen für die Extraktionskinetik liefert die Bedingung der Massenerhaltung weitere Beziehungen zur Beschreibung der Vorgänge im Festbettextraktor. Durch Integration über Ort und Zeit können dann alle lokalen Abhängigkeiten zusammengefasst und in ihrer Summe betrachtet werden. Hierdurch ergibt sich beispielweise die zeitliche Änderung der Konzentration am Festbettende.

Diesen Überlegungen zufolge ist es für eine Festbettberechnung erforderlich, das Verhalten eines Festbettextraktors in differentielle Raum-Zeit-Elemente zu unterteilen. Eine Beschreibung der Vorgänge wird theoretisch umso besser gelingen, je differenzierter diese Betrachtungsweise ist und je genauer lokale Ortsabhängigkeiten erfasst werden.

Betrachtet man die Extraktion eines Komponenten im Festbettextraktor, so laufen bei der Extraktion die folgenden Teilschritte parallel ab:

1. Stofftransport im Hohlraum der Schüttung durch Konvektion und Diffusion
2. Stoffübergang in der Grenzschicht
3. Chemische Reaktion an der Phasengrenze
4. Stofftransport in den Poren der Partikeln durch Diffusion

Gegenüber den Vorgängen am Einzelpartikel kommt der Stofftransport im Hohlraum der Schüttung hinzu, der durch die Aufstellung der entsprechenden Bilanzen berücksichtigt werden muss.



### **6.4.1 Grundannahme der Modellierung**

Zur mathematischen Beschreibung der Vorgänge müssen die Bilanzen für Kontrollvolumen in der Lösung des Festbettextraktors und für die Vorgänge in den einzelnen Partikeln aufgestellt werden.

Die Grundannahmen zur Modellierung sind:

- Die Partikeln sind kugelförmig, für andere Geometrie kann ein äquivalenter Radius angesetzt werden. Für die Berechnung kann ein in geeigneter Weise gemittelter Partikelradius für die Schüttung angesetzt werden.
- Die Porosität des Partikels ist homogen. Die Schüttung ist homogen. Der Hohlraumanteil (Porosität) ist axial und radial konstant.
- Die Druckverluste im Festbett sind gering gegenüber dem Absolutdruck, sodass für die Berechnung von einem konstanten Gesamtdruck ausgegangen werden kann.
- Der Stofftransport im Partikel erfolgt durch Diffusion in die organische Phase. Die Eintrittskonzentration, die Eintrittstemperatur und die Eintrittsgeschwindigkeit in das Festbett sind gegeben. Die Anfangsbeladung und die Anfangstemperatur des Festbettes sind gegeben.

### **6.4.2 Herleitung der Berechnungsgleichungen**

Wie bereits erwähnt wurde, erfordert die Beschreibung der Extraktion in einem Festbettextraktor eine Unterteilung der Vorgänge in differentiell kleine Raum-Zeit-Elemente. Im räumlichen Sinne resultiert hieraus zunächst eine Unterteilung der Festbettlänge  $l$  in differentiell dünne Festbettsegmente der Dicke  $dz$ .

Jede Partikel im Festbettextraktor wird von der wässrigen Phase (freien Lösung) umströmt. Dabei bildet sich zwischen freier Lösung und Partikeloberfläche ein Grenzfilm aus, in dem der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion erfolgen kann. Da die Dicke des Films, verglichen mit dem Durchmesser der Partikel, sehr

gering ist, wird er näherungsweise als eben betrachtet und seine Krümmung vernachlässigt.

Durch die Konzentration eines Stoffes an den Rändern des Films, nämlich der Konzentration in der freien Lösung  $c(t,z)$  und derjenigen am Kornrand  $c^*(t,z)$ , ergibt sich das als linear angenommene treibende Gefälle für den Stoffstrom zur Partikel hin. Mit dem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  und der aus dem Partikeldurchmesser  $d_p$  berechneten äußeren Oberfläche des Partikels ergibt sich dieser zu:

$$\dot{N} = \pi * d_p^2 * \beta * [c(t,z) - c^*(t,z)] \quad (6.42)$$

Aufgrund der Massenerhaltung führt die während einer differentiell kleinen Zeitspanne an das Korn herantransportierte Stoffmenge zu dessen zeitlicher Beladungsänderung. Mit Hilfe einer über die gesamte Kornmasse gemittelten Beladung  $\bar{q}(t,z)$  kann dieser Vorgang folgendermaßen formuliert werden:

$$\dot{N} = \frac{\pi * d_p^3}{6} * \rho_p * \frac{\partial \bar{q}(t,z)}{\partial t} \quad (6.43)$$

$\rho_p$  ist hierbei die Dichte des Partikels. Gleichsetzen von Gleichung (6.42) und (6.43) ergibt die zeitliche Änderung der mittleren Beladung:

$$\frac{\partial \bar{q}(t,z)}{\partial t} = \frac{6 * \beta}{\rho_p * d_p} [c(t,z) - c^*(t,z)] \quad (6.44)$$

Betrachtet man eine differentiell dünne Kugelschale der Dicke  $dr$ , wie sie in Abbildung 6.2 dargestellt ist, so ergibt sich nach dem 1 FICKschen Gesetz:

$$\dot{N}_r = -4\pi r^2 \rho_p D_{eff} \left[ \frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} \right]_r \quad (6.45)$$

$$\dot{N}_{r+dr} = -4\pi (r+dr)^2 \rho_p D_{eff} \left[ \frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} \right]_{r+dr} \quad (6.46)$$

Die Gleichungen (6.45) und (6.46) führen zu einer zeitlichen Änderung der lokalen Beladung. Dies kann wie folgt geschrieben werden:

$$\dot{N}_{ex} = \rho_p \frac{4\pi}{3} \left[ (r + dr)^3 - r^3 \right] \left[ \frac{\partial q(t, z, r)}{\partial t} \right] \quad (6.47)$$

Unterwirft man die partielle Ableitung

$$\left[ \frac{\partial q(t, z, r)}{\partial r} \right]_{r+dr} \quad (6.48)$$

einer Taylorentwicklung, so ergibt sich nach Berücksichtigung der Massenbilanz und nach Vernachlässigung aller Glieder, die  $dr$  in zweiter oder höherer Potenz enthalten, die zeitliche Änderung der Beladung [6.9]:

$$\frac{\partial q(t, z, r)}{\partial t} = D_{eff} \left[ \frac{\partial^2 q(t, z, r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q(t, z, r)}{\partial r} \right] \quad (6.49)$$

Für die Beschreibung des Stofftransportes am Einzelpartikel liegen also zunächst die beiden Gleichungen (6.44) und (6.49) vor, die allerdings die vier abhängigen Variablen  $q$ ,  $\bar{q}$ ,  $c$  und  $c^*$  enthalten.  $q = q(t, z, r)$  ist dabei eine Funktion der drei Koordinaten  $t$ ,  $z$  und  $r$ , während die drei anderen Variablen nur von der Zeit  $t$  und der Axialkoordinate des Festbetts  $z$  abhängen. Somit werden noch zwei weitere Gleichungen für eine Lösung benötigt. Die Konzentration am Partikelrand  $c^*$  lässt sich eliminieren, wenn sie über eine Gleichgewichtsbedingung mit der Partikelrandbeladung

$$q^*(t, z) = q(t, z, r) = \frac{d_p}{2} \quad (6.50)$$

verknüpft wird.

Die Gleichgewichtsbedingung am Partikelrand lautet:

$$q(t, z, r = \frac{d_p}{2}) = f(c^*(t, z)) \quad (6.51)$$

Die letzte der notwendigen Bestimmungsgleichungen erhält man, wenn man eine Massenbilanz über ein differentielles Festbettelement formuliert.

Die Stoffströme in das Zwischenkornvolumen dieses Festbettelements hinein oder aus ihm heraus werden durch Strömung (Konvektion) und Dispersion in axialer Richtung sowie durch Extraktion von der Phasengrenze in die Poren der Partikeln der an der Phasengrenze zwischen der wässrigen und organischen Phasen gebildeten Metallkomplexe bestimmt. Sie haben eine zeitliche Änderung (Speicherung) der Masse der betrachteten Substanz im Zwischenpartikelvolumen zur Folge. Die Massenbilanz lässt sich wie folgt schreiben:

$$\dot{N}_{sp} = \dot{N}_{konv} + \dot{N}_{Disp} - \dot{N}_{ex} \quad (6.52)$$

Für die einzelnen Anteile gelten die folgenden Beziehungen:

- Speicherung:

$$\dot{N}_{sp} = \varepsilon A_F dz \frac{\partial c(t, z)}{\partial t} \quad (6.53)$$

- Konvektion:

$$\dot{N}_{konv} = v_F A_F [c(t, z) - c(t, z + dz)] \quad (6.54)$$

Mit einer Taylorentwicklung ergibt sich:

$$\dot{N}_{konv} = -v_F A_F \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} dz \quad (6.55)$$

- Dispersion:

Mit einem Ansatz analog 1. FICKschen Gesetz und dem axialen Dispersionskoeffizienten  $D_z$ , der neben Diffusionsvorgängen auch die Vermischung in axialer Richtung berücksichtigt, folgt

$$\dot{N}_{Disp} = -D_z \varepsilon A_F \left\{ \left[ \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \right]_z - \left[ \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \right]_{z+dz} \right\} \quad (6.56)$$

woraus sich mit einer Taylorentwicklung ergibt:

$$\dot{N}_{Disp} = -D_z \varepsilon A_F \frac{\partial^2 c(t, z)}{\partial z^2} dz \quad (6.57)$$

- Extraktion:

Mit der Schüttdichte im Festbett  $\rho_F$  und der bereits eingeführten mittleren Beladung  $\bar{q}$  folgt

$$\dot{N}_{ex} = \rho_F A_F dz \frac{\partial \bar{q}(t, z)}{\partial t} \quad (6.58)$$

Werden alle Einzelterme der Gleichung (6.53) bis (6.58) in Gleichung (6.52) eingesetzt, so ergibt sich nach Kürzen von  $A_F dz$  und ohne Angabe der unabhängigen Variablen:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + v_F \frac{\partial c}{\partial z} - D_z \varepsilon \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \rho_F \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (6.59)$$

Die mittlere Beladung  $\bar{q}$  kann durch Einsetzen von Gleichung (6.44) eliminiert werden. Dann resultiert mit  $\rho_F = (1 - \varepsilon) \rho_p$ :

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + v_F \frac{\partial c}{\partial z} - D_z \varepsilon \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{6 \beta (1 - \varepsilon)}{d_p} (c - c^*) = 0 \quad (6.60)$$

Damit stehen zur Bestimmung der drei abhängigen Variablen  $c$ ,  $c^*$  und  $q$  die drei Gleichungen (6.49), (6.50) und (6.60) zur Verfügung. Allerdings müssen für die Gleichungen (6.49) und (6.60) noch die zugehörigen Anfangs- und Randbedingungen angegeben werden.

Für die partielle Differentialgleichung (6.49), mit der die Beladungsänderung im Partikel beschrieben wird, lautet die Anfangsbedingung

$$q(t = 0, z, r) = 0 \quad (6.61)$$

da zu Beginn der Versuche unbeladene Partikeln vorliegen. Wegen der 2. Ordnung der Gleichung (6.49) hinsichtlich des Ortes müssen zwei Randbedingungen formuliert werden. Die erste folgt aus der Symmetrie der Beladung zur Partikelmitte, die dort eine waagerechte Tangente fordert:

$$\left[ \frac{\partial q(t, z, r)}{\partial r} \right]_{r=0} = 0 \quad (6.62)$$

Die zweite Randbedingung kann aus der Identität der aus Partikeldiffusion resultierenden Stoffströme am Partikelrand hergeleitet werden. Aus der Kombination von Gleichung (6.42) mit der für  $r = d_p/2$  formulierte Gleichung (6.45) ergibt sich:

$$\left[ \frac{\partial q(t, z, r)}{\partial r} \right]_{r=d_p/2} = \frac{\beta}{\rho_p D_{eff}} [c(t, z) - c^*(t, z)] \quad (6.63)$$

Aus der Forderung, dass die pro Zeiteinheit durch Diffusion an das Partikel herangeführte Stoffmenge der Erhöhung der mittleren Beladung äquivalent sein muss (siehe Gleichung 6.44), ergibt sich Gleichung (6.64) [6.23] [6.38]. Die mittlere Beladung wird durch Integration über das gesamte Partikelvolumen aus der lokalen Beladung  $q(t, z, r)$  errechnet.

$$\frac{\partial \bar{q}(t, z)}{\partial t} = \frac{6 \beta}{\rho_p d_p} [c(t, z) - c^*(t, z)] = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{24}{d_p^3} \int_0^{d_p/2} q(t, z, r) r^2 dr \right\} \quad (6.64)$$

Für die Massenbilanz am Festbettextraktor (Gleichung 6.60) lautet die Anfangsbedingung:

$$c(t = 0, z) = 0 \quad (6.65)$$

Die Randbedingungen sind bei Berücksichtigung des Dispersionseinflusses

$$c(t, z = 0) = c_0 + \frac{D_z \varepsilon}{v_F} \left[ \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (6.66)$$

und

$$\left[ \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \right]_{z=L} = 0 \quad (6.67)$$

Bei dieser Arbeit werden die Beladungs-Zeit-Kurven für das Festbettmodell mit der Methode von Hand, Crittenden und Thacker [6.23] berechnet. Bei dieser Methode wird der Dispersionskoeffizient vernachlässigt. Die Berechnungsvorschrift und die hierzu benötigten dimensionslose Kennzahlen sind im Anhang. Die dimensionslose Schreibweise besitzt den Vorteil, die Zahl der Einflussgrößen innerhalb eines Rechenmodells zu verringern, da mehrere Parameter zu einer dimensionslosen Kenngröße zusammengefasst werden.

## **6.5 Vergleich der Berechnungen mit Experimenten für das Festbettmodell**

Dieses Kapitel dient zur Beurteilung der Modellierung für den Festbettextraktor. Die jetzt folgenden Parameter-Studien und Vergleiche mit Versuchsreihen sollen das unterschiedliche Verhalten aufzeigen und erklären. Als Einflussgrößen werden der Volumenstrom der wässrigen Phase, die Konzentration der organischen Phase, der Durchmesser der Partikeln und die Temperatur variiert. Weiteren Daten für die Berechnungen sind in den Versuchsprotokollen im Anhang enthalten.

### 6.5.1 Variation des Volumenstroms der wässrigen Phase

Als erste Einflussgröße soll untersucht werden, wie eine Änderung des Volumenstroms der wässrigen Phase das Extraktionsverhalten beeinflusst. Hierzu werden exemplarisch die in den nachfolgenden Abbildungen aufgeführten Versuche gezeigt. Die in den Abbildungen 6.29 bis 6.30 dargestellten Kurven zeigen die Abhängigkeit der Beladungsverläufe vom Volumenstrom bei der Extraktion mit PP- und PA-Partikeln. In ihnen ist die Beladung gegen die Zeit aufgetragen. In einer Messreihe wurde als Parameter der Volumenstrom der wässrigen Phase variiert, während alle anderen Parameter konstant gelassen wurden. Bei Betrachtung der Abbildungen 6.29 bis 6.30 erkennt man, dass die Zinkbeladung mit zunehmendem Volumenstrom schneller zunimmt. Diese Zunahme ist am stärksten bei der Extraktion mit PA-Partikeln.

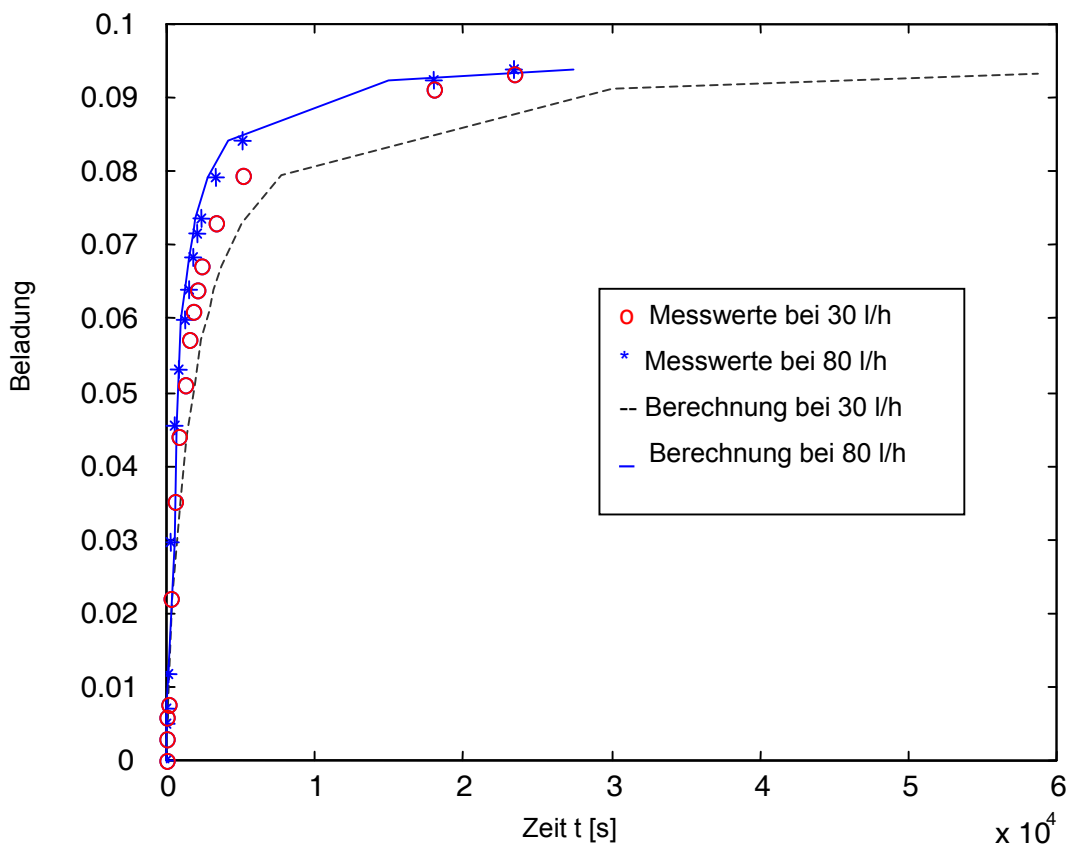


Abb. 6.29: Einfluss des Volumenstroms der wässrigen Phase auf die Beladungskurve  
PP; dp: 4 mm; m: 30 g; OP: 30/70; V: 1880 ml



Die Erklärung, warum bei hohem Volumenstrom eine schnelle Zunahme der Zink-Ionen in der organischen Phase beobachtet wird, liefert eine Betrachtung der effektiven Aufenthaltszeit der wässrigen Phase im Polymerpartikelbett. Diese Zeit steht für die Entfernung der Zink-Ionen aus der wässrigen Phase im Mittel zur Verfügung und ist damit für den Stofftransport von großer Bedeutung. Beim großen Volumenstrom (80 l/h) beträgt die effektive Aufenthaltszeit im Festbettextraktor  $1,50 \times 10^{-1}$  s, während sie beim kleinen Volumenstrom (30 l/h)  $4,01 \times 10^{-1}$  beträgt. Beim kleinen Volumenstrom (30 l/h) erreicht die Kurve durch den erhöhten Stoffübergangswiderstand und den Einfluss der Randgängigkeit den stationären Bereich später.

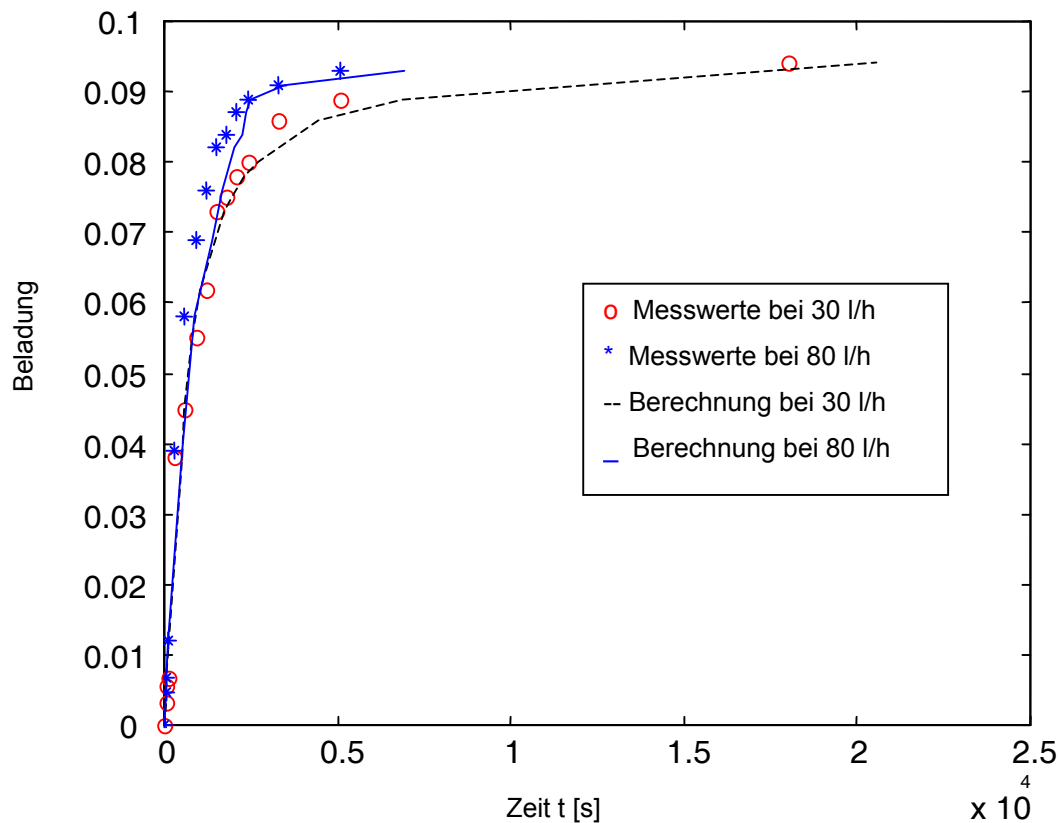


Abb. 6.30: Einfluss des Volumenstroms der wässrigen Phase auf die Beladungskurve  
 PA; dp: 4 mm; m: 30 g; OP: 30/70; V: 1880 ml

## 6.5.2 Variation der Konzentration der organischen Phase

Als zweite wichtige Einflussgröße auf das Extraktionsverhalten wird die Konzentration der organischen Phase variiert und die Versuche werden mit der Modellrechnung verglichen. Die in den Abbildungen 6.31 bis 6.32 dargestellten Kurven zeigen die Abhängigkeit der Beladungsverläufe von der Konzentration der organischen Phase bei der Extraktion mit PA- und PP-Partikeln. Aufgetragen sind die Beladungsverläufe von Zn gegen die Zeit. In einer Messreihe wurden als Parameter die Konzentration der organischen Phase variiert, während alle anderen Parameter konstant gelassen wurden. Aus den Abbildungen 6.31 bis 6.32 geht hervor, dass die Zinkbeladung mit zunehmender Konzentration der organischen Phase schneller zunimmt.

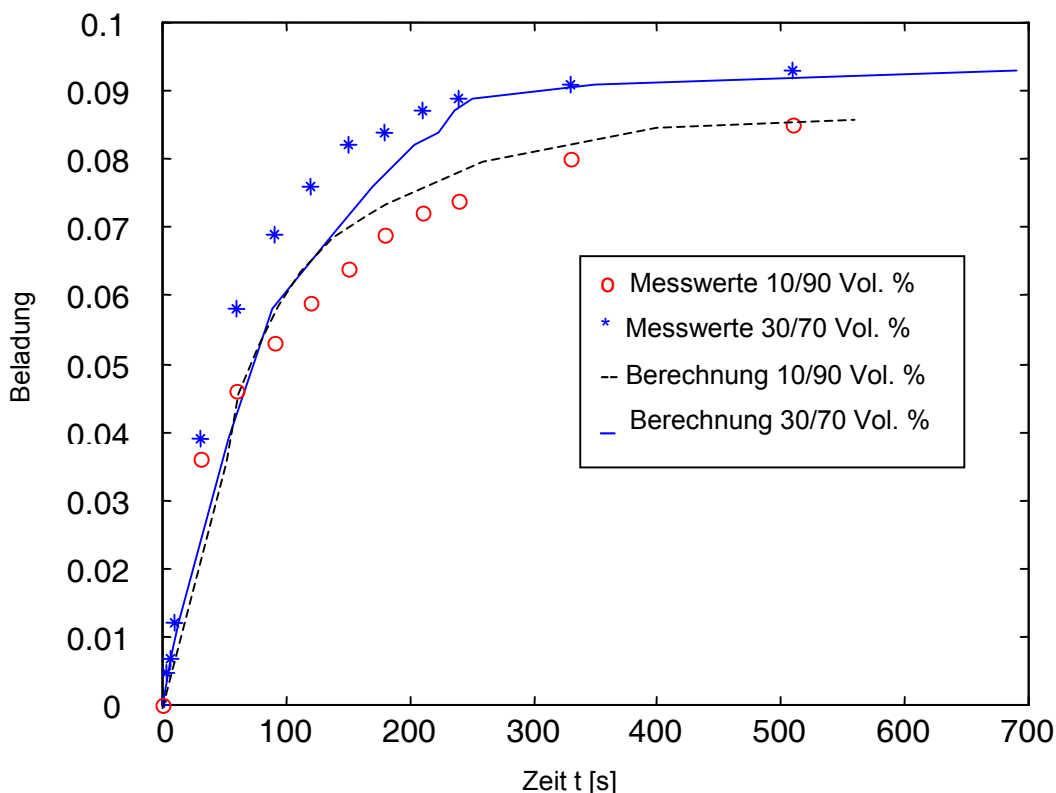


Abb. 6.31: Einfluss der Konzentration des Extraktionsmittels auf die Beladungskurve  
PA; dp: 4 mm; m: 30 g; 25°C; 80 l/h; V: 1880 ml

Ebenso ist der Kurvenanstieg bei der Extraktion mit 30/70 Vol.-% stärker ausgeprägt als bei der Extraktion mit 10/90 Vol.-%. Je höher die D2EHPA-Konzentration ist, desto größer ist die Kapazität der organischen Phase Zink-Ionen aus der wässrigen Phase zu extrahieren. Dies erklärt, warum bei höherer D2EHPA-Konzentration ein größerer Extraktionsgrad erreicht wird.

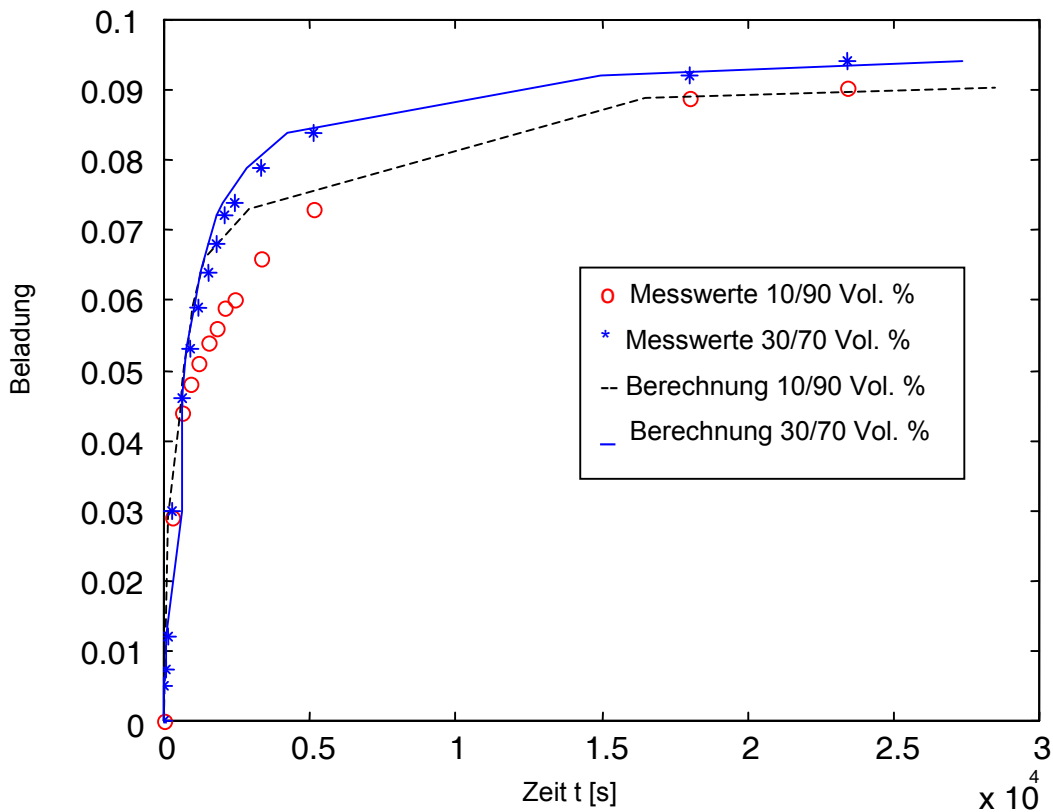


Abb. 6.32: Einfluss der Konzentration des Extraktionsmittels auf die Beladungskurve  
PP; dp: 4 mm; m: 30 g; 25°C; 80 l/h; V: 1880 ml

### 6.5.3 Variation der Durchmesser der Partikeln

Die in den Abbildungen 6.33 und 6.34 dargestellten Kurven zeigen die Abhängigkeit der Zinkbeladung vom Durchmesser der Partikeln bei Extraktion mit PP-Partikeln. In ihnen sind die Beladungsverläufe von Zink gegen die Zeit aufgetragen. In einer Messreihe wurden als Parameter der Durchmesser der Partikeln variiert, während alle anderen Parameter konstant gelassen wurden. Die Ergebnisse in den Abbildungen 6.33 und 6.34 zeigen, dass die Zinkbeladung bei der Extraktion mit Partikeln kleinerer Durchmesser schneller zunimmt als bei denen mit größerem Durchmesser. Ebenso ist der Kurvenanstieg bei der Extraktion mit Partikeln kleinerer Durchmesser stärker ausgeprägt als bei denen mit größerem Durchmesser. Partikel mit kleinem Durchmesser besitzen eine größere Austauschfläche; deshalb verläuft die Extraktion mit ihnen schneller.

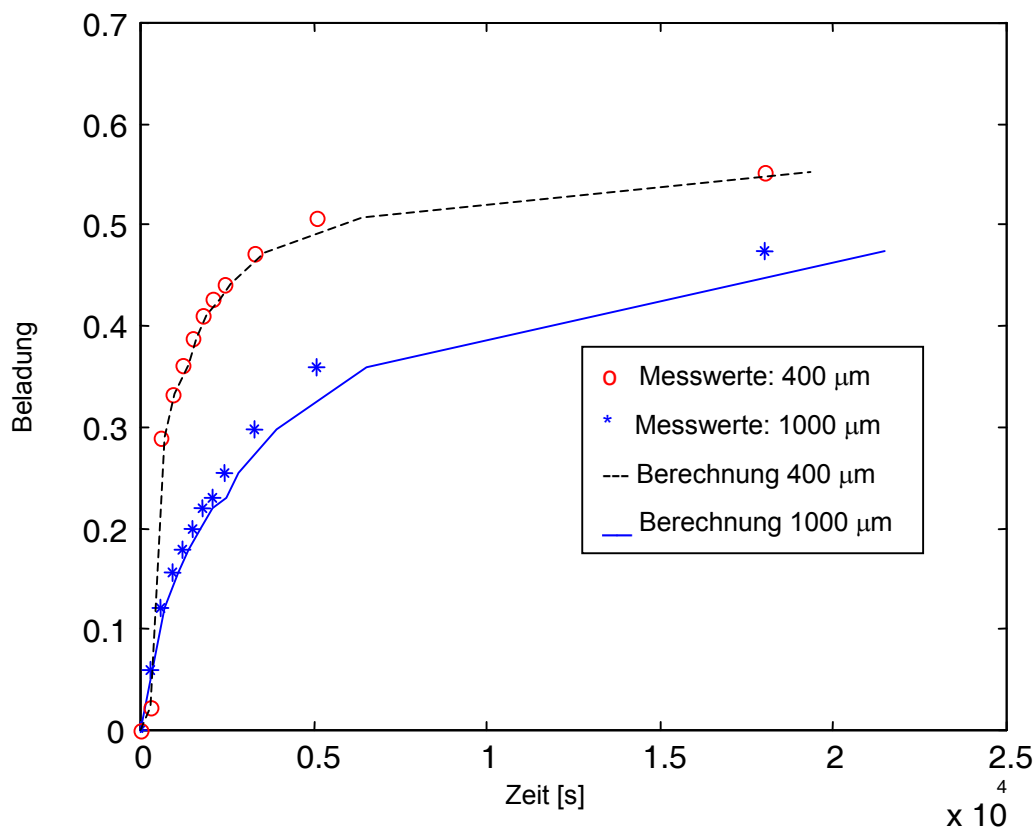


Abb. 6.26: Einfluss des Durchmessers der Partikeln auf die Beladungskurve

PP; 25°C; 80 l/h; m: 5 g; OP: 30/70; V: 1880 ml

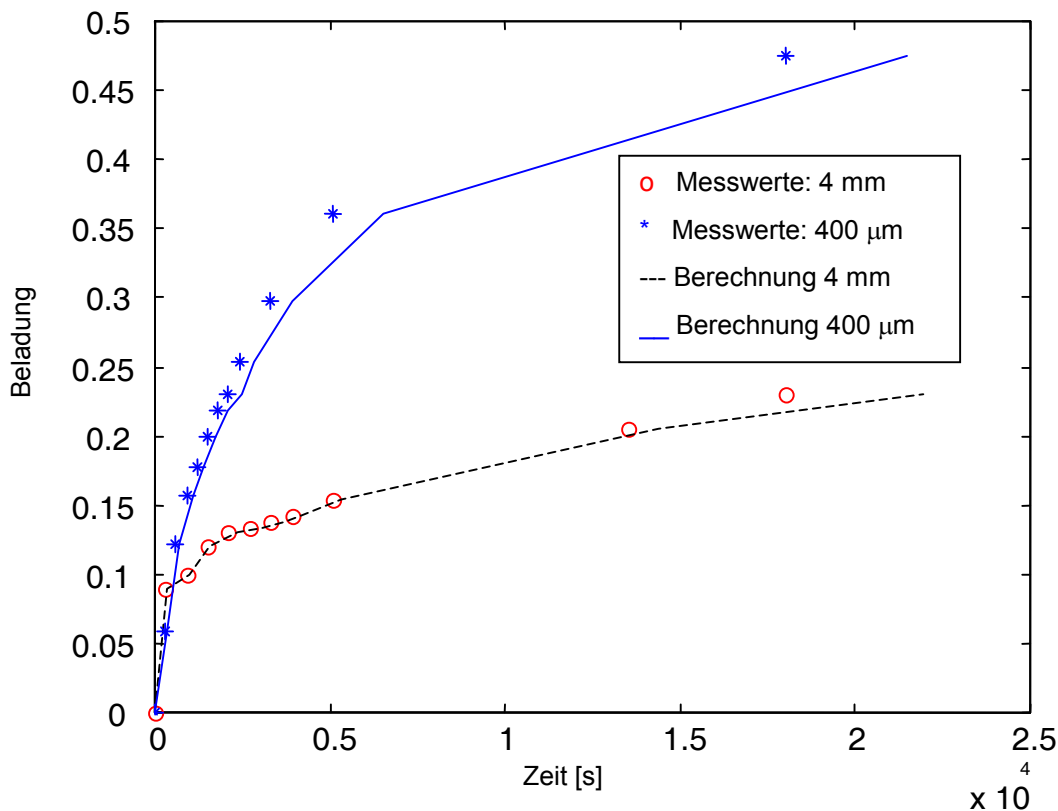


Abb. 6.27: Einfluss des Durchmessers der Partikeln auf die Beladungskurve

PP; 25°C; 80 l/h; m: 5 g; OP: 30/70; V: 1880 ml

### 6.5.4 Variation der Temperatur der wässrigen Phase

Die in den Abbildungen 6.35 und 6.36 dargestellten Kurven zeigen die Abhängigkeit der Zinkbeladung von der Temperatur der wässrigen Phasen bei der Extraktion mit PP- und LDPE-Partikeln. In ihnen sind die Beladungsverläufe von Zink gegen die Zeit aufgetragen. In einer Messreihe wurden als Parameter die Temperatur der wässrigen Phase variiert, während alle anderen Parameter konstant gelassen wurden. Die Ergebnisse in den Abbildungen 6.35 und 6.36 zeigen, dass die Zinkbeladung bei der Extraktion mit höherer Temperatur schneller zunimmt als bei der mit kleinerer Temperatur. Wenn die Temperatur der wässrigen Phase hoch ist, reagieren die Komponente schneller an der Phasengrenze, sodass die Partikeln schneller mit den gebildeten Zinkkomplexen beladen werden. Der Kurvenanstieg bei der Extraktion mit höherer Temperatur ist stärker ausgeprägt als bei der mit kleinerer Temperatur.

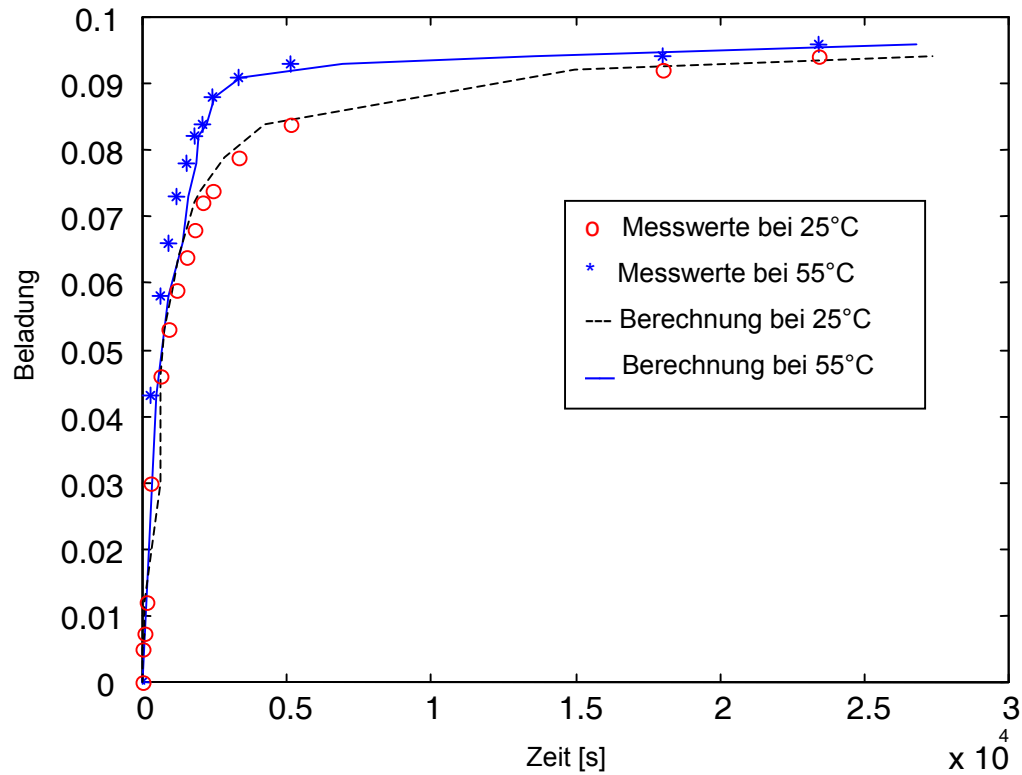


Abb. 6.35: Einfluss der Temperatur auf die Beladungskurve

PP;  $dp$ : 4 mm;  $m$ : 30 g; 80 l/h; OP: 30/70;  $V$ : 1880 ml

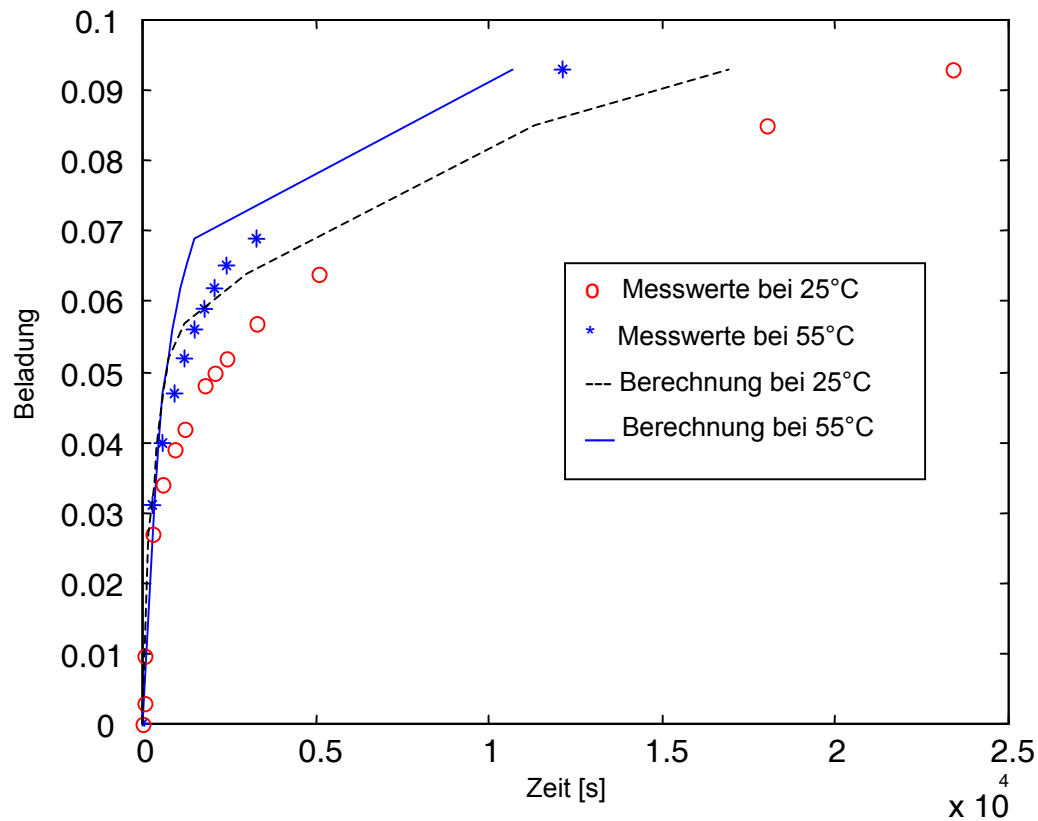


Abb. 6.36: Einfluss der Temperatur auf die Beladungskurve

LDPE;  $dp$ : 4 mm;  $m$ : 30 g; 80 l/h; OP: 30/70;  $V$ : 1880 ml

### 6.5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse für das Festbettmodell

Die gute Übereinstimmung zwischen Berechnungen und Messungen zeigt, dass das Modell die Extraktionskinetik im Festbettextraktor beschreibt, wobei teilweise die berechneten Werte in der Regel unter den experimentellen Werten liegen. Abweichungen zwischen Berechnung und Experimenten resultieren von der zugrunde gelegten Annahme, dass die Körner kugelförmig sind und die gleiche Größe haben. Praktisch hat man es, vor allem bei Polymerpartikeln, immer mit Größenverteilungen unterschiedlich geformter Partikel zu tun, deren Oberflächentopographie verschiedenartig sein kann. Außerdem erfolgt die Berechnung der mittleren äußeren Oberfläche über den Durchmesser der Kugel mit gleichem mittleren Volumen („Zähl-Wäge-Verfahren“) [6.24]. Bei der Modellierung wurden radiale Strömungs-, Beladungs- bzw. Konzentrationsgradienten in den Modellgleichungen nicht berücksichtigt. Die unbeladene Schüttung wurde als homogenes System betrachtet und die entsprechende Festbettporosität wurde als konstant angenommen. Die Realität ist, dass in radialer Richtung die homogene Porositätsverteilung der Schüttung zwangsläufig durch die Festbettwand gestört ist. Die Porosität in der Schüttung geht bei kugelförmigen Partikeln, also punktförmiger Berührung, an der Wand gegen 1. Das Minimum liegt bei einem Abstand von einem halben Partikeldurchmesser von der Wand. Auf Grund der Porositätsverteilung ergibt sich ein Geschwindigkeitsmaximum in der Nähe der Wand, welches als „Randgängigkeit“ bekannt ist und insbesondere im Zusammenhang mit Festbettreaktoren untersucht wurde [6.25]. Die Messung des Geschwindigkeitsprofils in der Schüttung ist schwierig, und die örtlich durch die Partikelumströmung stark inhomogenen Geschwindigkeiten lassen nur schwer eine Aussage über den Verlauf der mittleren Geschwindigkeit über den Radius zu. Messungen oberhalb der Schüttung lassen ebenfalls keine eindeutige Aussage zu, da es oberhalb der Schüttung sofort zu einem Geschwindigkeitsausgleich kommt [6.26]. Wie [6.27] entnommene Porositätsmessungen an Kugelschüttungen zeigen, klingt die von der Wand ausgehende Störung in Form einer gedämpften, periodischen Schwingung schnell ab und hat nach ca. 3 Partikeldurchmessern den Mittelwert der Schüttung erreicht. In dieser Arbeit ist der Einfluss der Randgängigkeit vernachlässigbar.

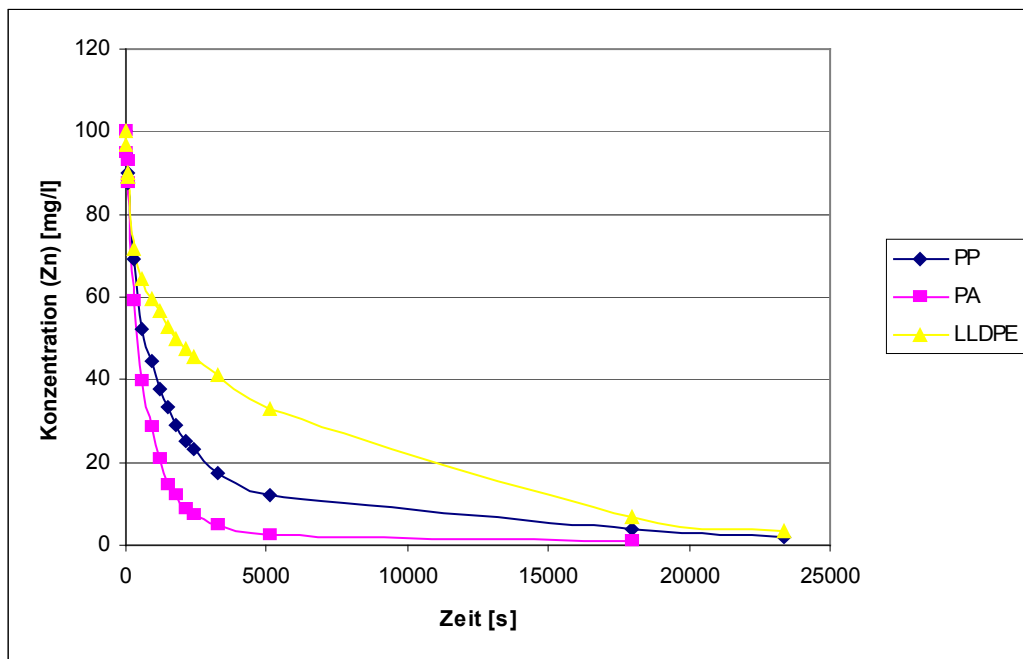


Abb. 6.37: Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit,  $dp$ : 4 mm; 80 l/h;  $m$ : 30 g;  
 OP: 30/70; 25°C;  $V$ : 1880 ml

Abbildung 6.37 zeigt die Abhängigkeit der Zinkkonzentration von der Zeit bei der Extraktion. Anhand dieser Abbildung kann man erkennen, dass die Extraktion mit den PA-Partikeln schneller abläuft als bei der Extraktion mit PP- und LDPE-Partikeln. Der quasistationäre Bereich wird bei der Extraktion mit PA-Partikeln früher erreicht als bei der Extraktion mit PP- und LDPE-Partikeln. Es erfolgt eine starke Abreicherung bei der Extraktion mit allen drei Polymerpartikeln (von 100 mg/l bis auf 0,1 mg/l).



## 6.6 Einfluss der Temperatur auf das Extraktionsgeschehen

Im Rahmen dieser Arbeit über Reaktivextraktion sollte die Extraktion von Zink-Ionen bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Bei dieser Art von Extraktion findet zwischen dem Extraktionsmittel D2EHPA und den Zink-Ionen eine Ionenaustauschreaktion statt. Um die Temperaturabhängigkeit der Extraktion zu beschreiben, sind die Ermittlung der Reaktionsordnung und Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von großer Bedeutung.

In der Reaktionstechnik ermöglicht die chemische Kinetik eine quantitative Beschreibung des zeitlichen Ablaufs der chemischen Reaktion in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen. Dabei wird häufig eine formale Beschreibung des Geschehens genügen, ohne dass alle Einzelheiten des zugrundeliegenden, oft nicht völlig aufgeklärten Mechanismus der Reaktion bekannt sein müssen.

### 6.6.1 Ermittlung der Reaktionsordnung und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Für eine Reaktion n. Ordnung lautet das Zeitgesetz:

$$r = k c_A^n \quad (6.68)$$

Hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nur von Konzentration eines Reaktionspartners A in n. Ordnung ab, so erhält man durch Logarithmieren der Gleichung (6.68)

$$\lg r = \lg k + n \lg c_A. \quad (6.69)$$

Um die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante zuverlässig ermitteln zu können, wertet man die Daten graphisch aus, indem man  $\lg r$  als Funktion von  $\lg c_A$  aufzeichnet. Dabei erhält man nach Gleichung (6.69) eine Gerade, deren Steigung

gleich der Reaktionsordnung  $n$  und deren Ordinatenabschnitt gleich  $\lg k$  ist. In dieser Arbeit wurde die so genannte Integralmethode angewendet [6.28], [6.29].

Aus der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d c_A}{d t} = k c_A^n \quad (6.70)$$

ergibt sich durch Integration für  $c = c_0$  bei  $t = 0$  und für  $n \neq 1$

$$\left(\frac{1}{c}\right)^{n-1} - \left(\frac{1}{c_0}\right)^{n-1} = (n-1) k t \quad (6.71)$$

Trägt man daher  $\ln c$  bzw.  $(1/c)^{n-1}$  gegen  $t$  auf, so ergibt sich für das richtige  $n$  eine lineare Darstellung der Konzentrations-Zeit-Kurve, aus deren Steigung der  $k$ -Wert zu berechnen ist. Dabei wurden bei dieser Arbeit verschiedene Versuchsserien mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen bezüglich Zn-Ionen ausgewertet, damit Fehlschlüsse über die Reaktionsordnung vermieden werden.

Das graphische Verfahren hat den Vorteil, dass sich Ausreißer in den Messpunkten leicht erkennen lassen. Wegen des großen Einflusses, den schon geringe Fehler haben, wurden den Anfangs- und Endwerten kein großes Gewicht beigemessen.

## Probenvorbereitung

Als wässrige Ausgangslösung wurde eine  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung verwendet, deren Zink(II)-Gehalt ( $1,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  $7,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) variiert wurde. Der pH-Wert dieser wässrigen Ausgangslösung wurde mit Salzsäure bzw. Ammoniak auf 5.8 eingestellt. Die Vorbereitung der organischen Lösung und der eingesetzten Partikeln sowie die Durchführung der Versuche, sind im Abschnitt 5.1 beschrieben. Die Versuche wurden in der in Abbildung 6.26 dargestellte Apparatur durchgeführt.

In den Abbildungen 6.38 bis 6.41 sind exemplarisch die Bestimmung der Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante bei den Versuchen mit Kornsorte PA dargestellt. Die Abbildungen für die andere Kornsorte befinden sich im

Anhang. Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, kann von einem Reaktionsverlauf ausgegangen werden, der nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung für Zn-Ionen verläuft. Daher lässt sich aus einer Auftragung von  $(1/c)^{2-1}$  gegen die Zeit die Geschwindigkeitskonstante  $k$  aus der Geradesteigung bestimmen.

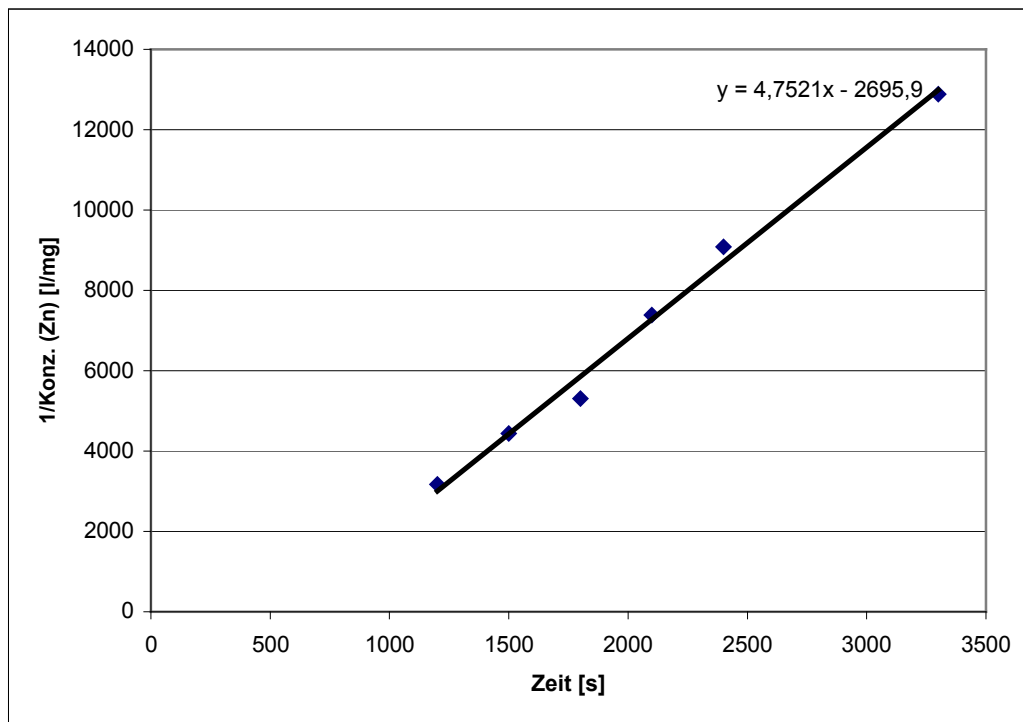


Abb. 6.38: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante

PA; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 25°C; V: 1880 ml

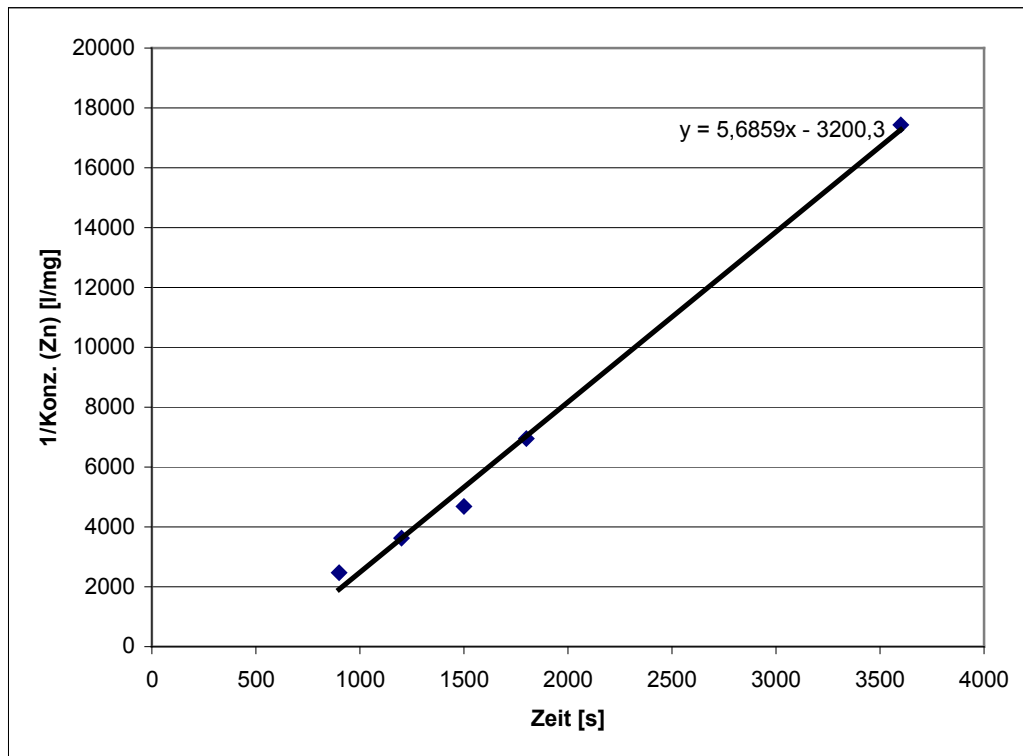


Abb. 6.39: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante

PA; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 35°C; V: 1880 ml

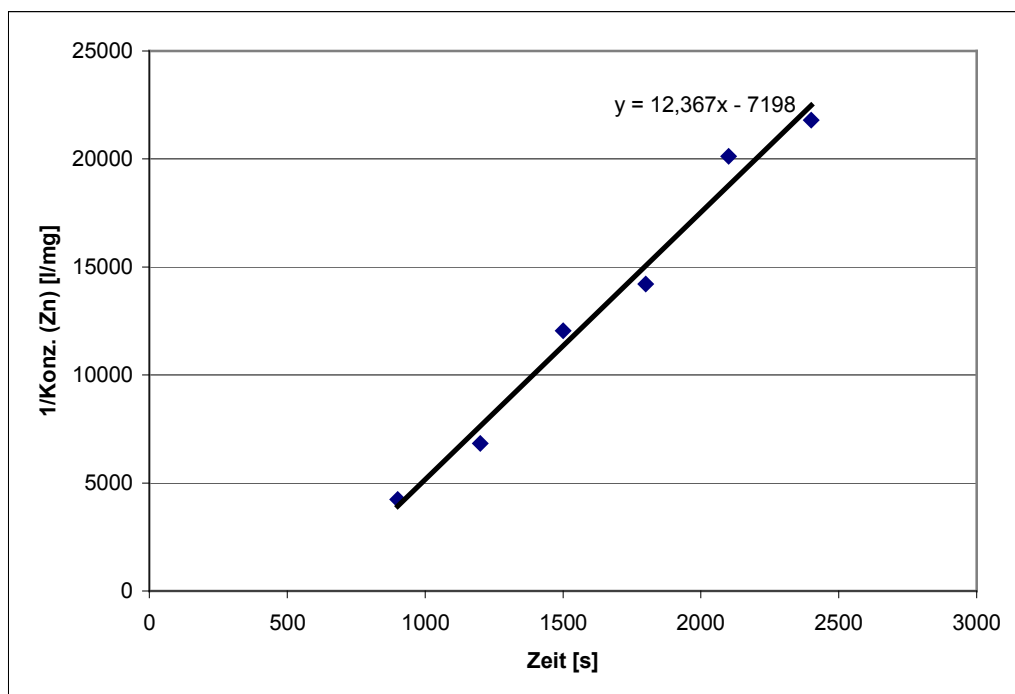


Abb. 6.40: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante

PA; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 45°C; V: 1880 ml

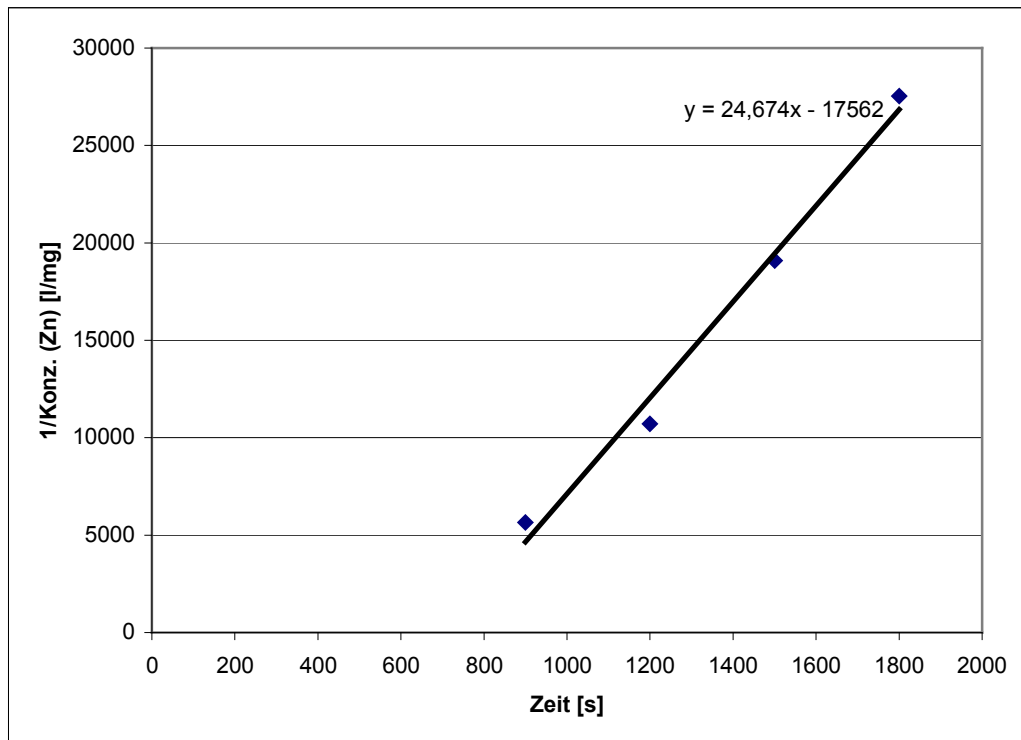


Abb. 6.41: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante

PA; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 25°C; V: 1880 ml

In der Tabelle 6.6 sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Körnersorten und Temperaturen zusammengestellt. Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, dass die Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Temperatur stark zunehmen. Diese Ergebnisse spiegeln die in der Literatur beschriebene Theorie wieder. Mit steigender Temperatur wächst die Kollisionsenergie beim Zusammenstoß von Molekülen und der Reaktionserfolg tritt schneller ein. Bei allen drei Partikelsorten weisen PA-Partikeln die Höchste Geschwindigkeitskonstanten bei 25, 35, 45 und 55°C auf. Während sie bei PP-Partikeln mit Werten zwischen 0,19 l/mol s und 2,82 l/mol s höher liegen als bei LDPE-Partikeln (0,19 l/mol s bis 0,47 l/mol s), sind die Geschwindigkeitskonstanten bei PA-Partikeln deutlich höher, nämlich zwischen 4,75 l/mol s und 24,67 l/mol s im genannten Temperaturbereich.

Temperatur / °C	PA / l/mol s	PP / l/mol s	LDPE / l/mol s
25	4,75	0,19	0,19
35	5,66	1,22	0,23
45	12,36	1,96	0,32
55	24,67	2,82	0,47

m: 30 g ; V: 1880 ml; OP: 30/70; dp: 4mm; 80 l/h

Tab. 6.6: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten

## 6.6.2 Berechnung der Aktivierungsenergie bei der Extraktion

Bei den meisten Reaktionen nimmt die Geschwindigkeit zu, wenn man die Temperatur erhöht. Empirisch wurde beobachtet, dass für sehr viele Reaktionskonstanten die arrheniussche Gleichung [6.30] gilt:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R T} \quad (6.72)$$

A nennt man den präexponentiellen Faktor,  $E_a$  die Aktivierungsenergie, k Geschwindigkeitskonstante, R Gaskonstante, T die Temperatur.

Man kann die Gleichung (6.72) auch in der Form:

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad (6.73)$$

schreiben.

Vorausgesetzt, dass  $E_a$  konstant ist, ergibt die Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  eine Gerade, deren Steigung  $E_a/R$  und deren Achsenabschnitt  $k$  liefert. Der Achsenabschnitt bei  $1/T = 0$  liefert  $\ln A$ .

Abbildungen 6.42 bis 6.44 zeigen den Temperatureinfluss bei der Extraktion von Zink-Ionen mit PA-, PP- und LDPE-Partikeln. Bei Betrachtung der genannten Abbildungen erkennt man, dass die Konzentration von Zink mit zunehmender Extraktionstemperatur abnimmt. Aus Abbildung 6.42 geht deutlich hervor, dass die quasistationären Kurvenbereiche bei der Extraktion mit PA-Partikeln zu früheren Zeitpunkten erreicht werden als bei den Messreihen mit PP- und LDPE-Partikeln. Dies bedeutet, dass die Extraktion von Zink mit PA-Partikeln in dem Temperaturbereich schneller ist als die Extraktion von Zink mit PP- und LDPE-Partikeln.

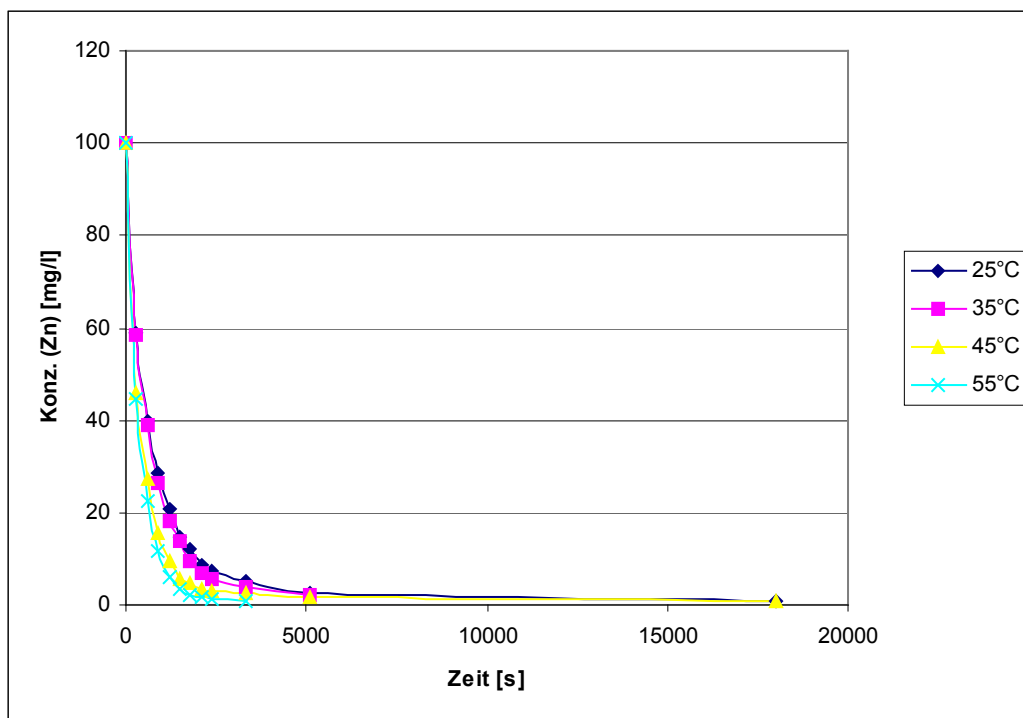


Abb. 6.42: Abhängigkeit der Konzentration von der Temperatur PA; dp: 4 mm;  
80 l/h; m: 30 g; OP: 30/70; V: 1880 ml

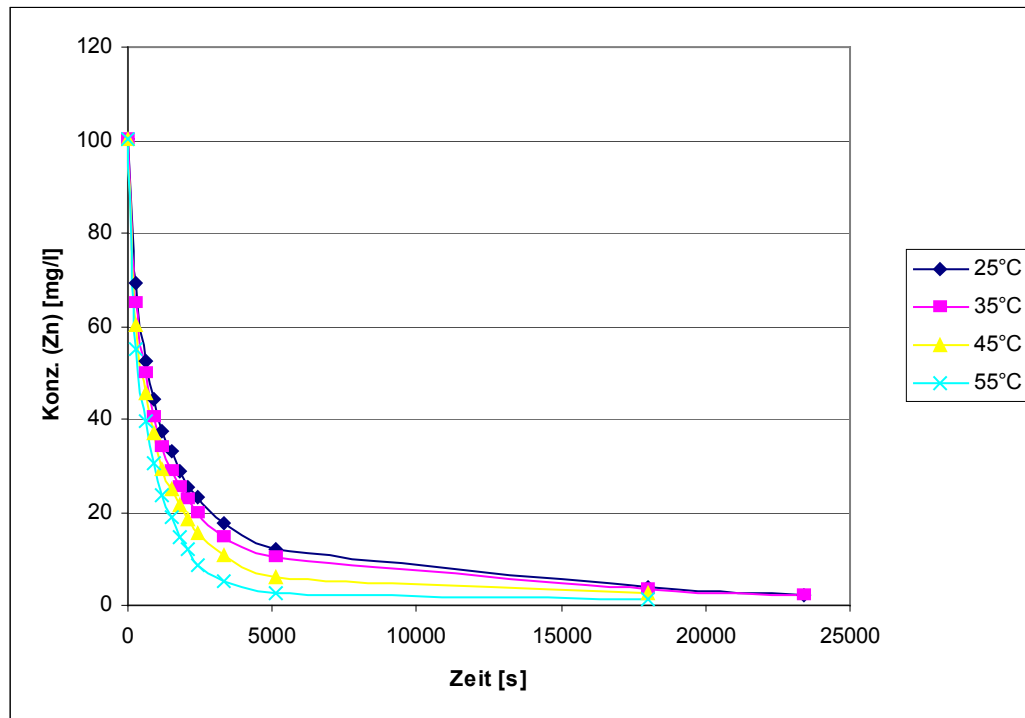


Abb. 6.43: Abhängigkeit der Konzentration von der Temperatur PP; dp: 4 mm;  
80 l/h; m: 30 g; OP: 30/70; V: 1880 ml

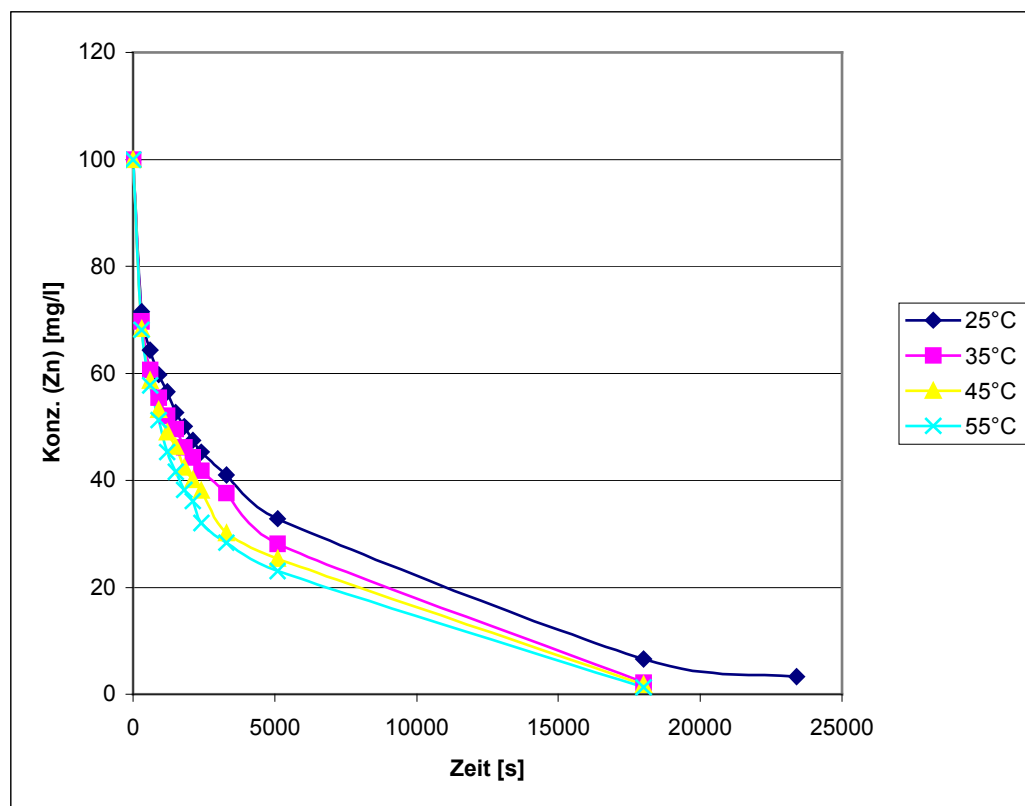


Abb. 6.44: Abhängigkeit der Konzentration von der Temperatur LDPE; dp: 4 mm;  
80 l/h; m: 30 g; OP: 30/70; V: 1880 ml



Die Abbildungen 6.45 bis 6.47 zeigen die Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der Extraktion mit PA-, PP- und LDPE-Partikeln. Unter Verwendung der Gleichung (6.72) lassen sich durch eine Auftragung des natürlichen Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten über der reziproken absoluten Temperatur der Frequenzfaktor A und die Aktivierungsenergie  $E_a$  bestimmen. Unter Verwendung der in Tabelle 6.6 zusammengestellten Koeffizienten zeigen die Abbildungen 6.45 bis 6.47 die Arrheniusplots für die untersuchten Reaktionen. Aus Steigung und Ordinatenabschnitt der Gerade in Abbildungen 6.45 bis 6.47 ergeben sich Werte für den Frequenzfaktor und die Aktivierungsenergie.

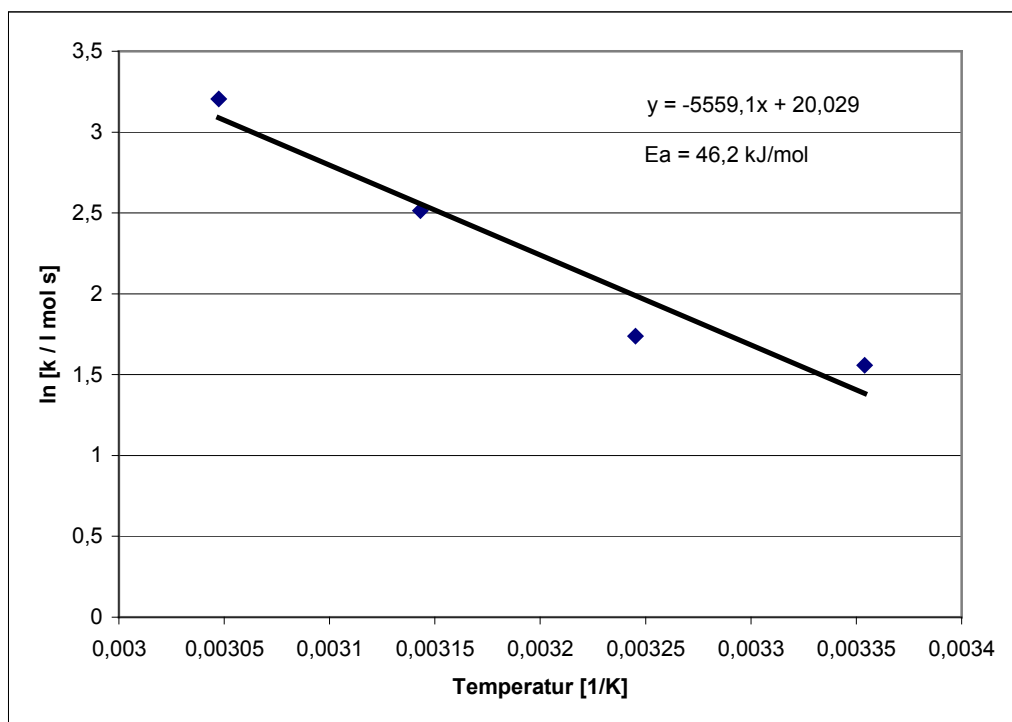


Abb. 6.45: Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, PA; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

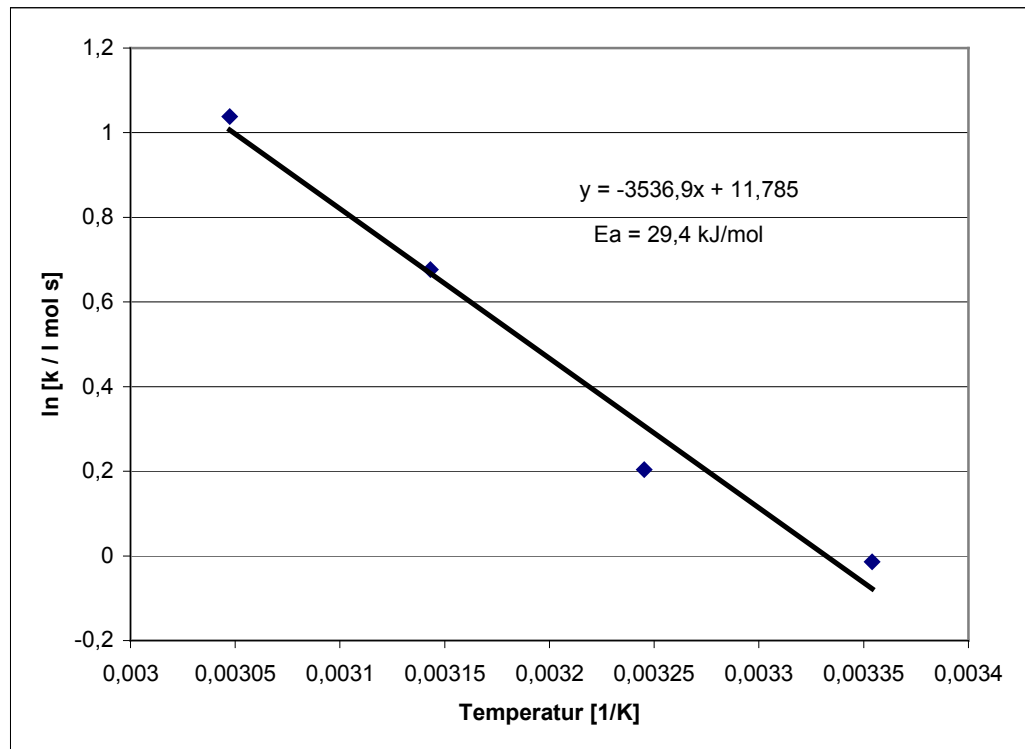


Abb. 6.46: Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, PP; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

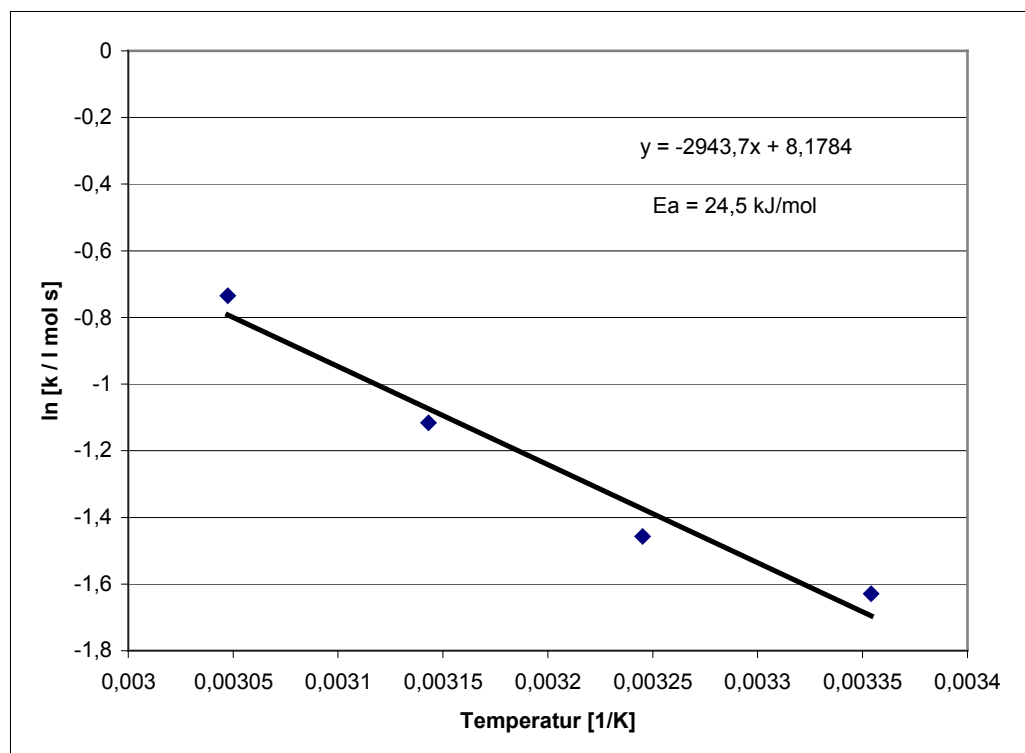


Abb. 6.47: Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, LDPE; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

Die Aktivierungsenergie ist die Energie, die die Reaktanten besitzen müssen, damit sie miteinander reagieren und Produkte bilden können. In der Tabelle 6.7 sind die Werte der Aktivierungsenergie und Faktor A bei der Extraktion mit PA- PP- und LDPE-Partikeln zusammengestellt.

	PA	PP	LDPE
Aktivierungsenergie $E_a$	46,2 kJ / mol	29,4 kJ / mol	24,5 kJ / mol

Tab. 6.7: Vergleich der Aktivierungsenergie

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ist um so höher, je größer die Aktivierungsenergie der Reaktion ist. Die Abbildungen 6.48 bis 6.50 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bei der Extraktion mit PA-, PP- und LDPE-Partikeln. Wie man aus diesen Abbildungen erkennen kann, steigt die Geschwindigkeitskonstante exponentiell mit der Temperatur an. Die Geschwindigkeitskonstanten sind höher bei der Extraktion mit PA-Partikeln als bei der Extraktion mit PP- und LDPE-Partikeln. Diese Tatsache ist auf die schnellere Reaktion zwischen Zink und D2EHPA an der Phasengrenze bei der Extraktion mit PA-Partikeln zurückzuführen.

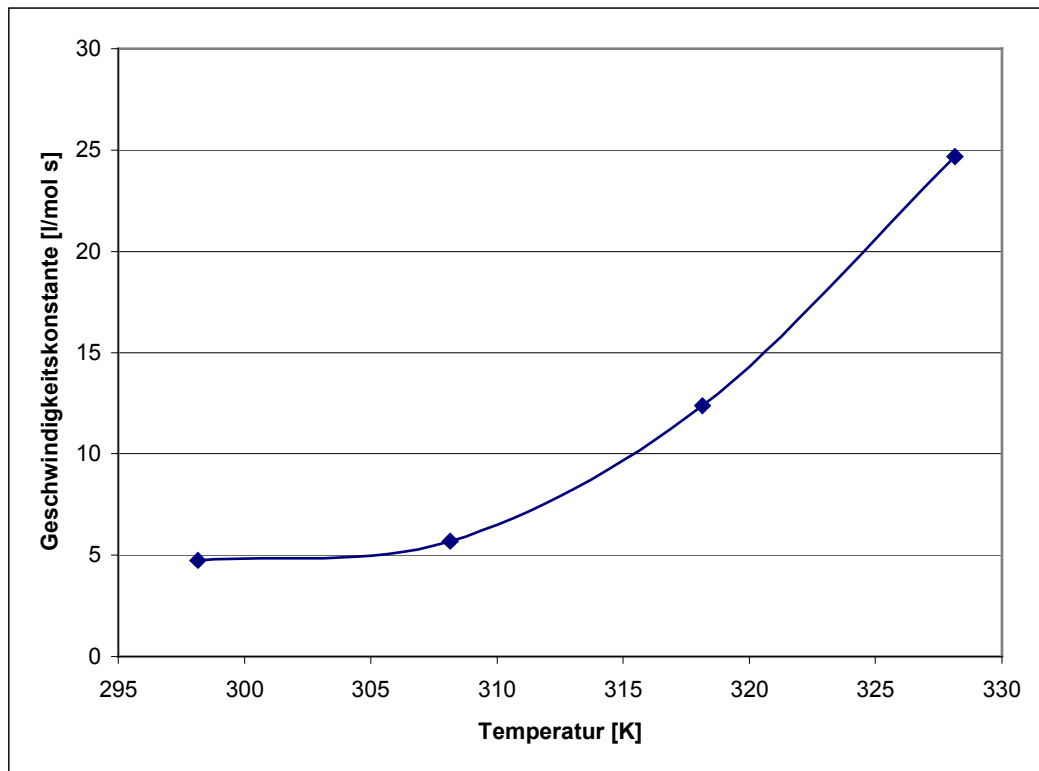


Abb. 6.48: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur,  
PA; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

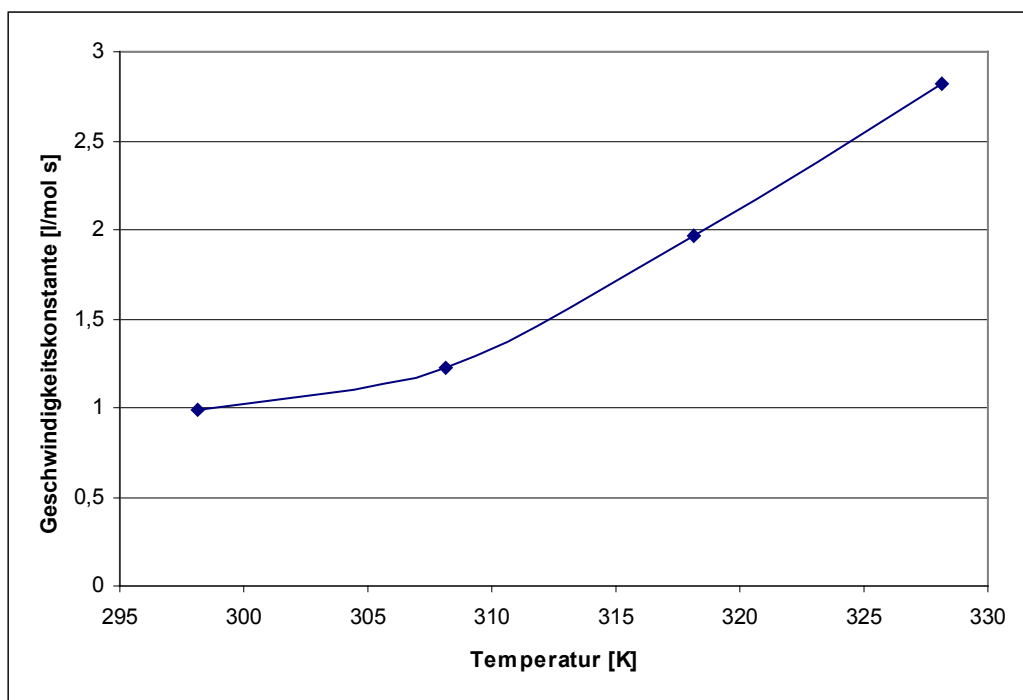


Abb. 6.49: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur,  
PP; dp: 4 mm; m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

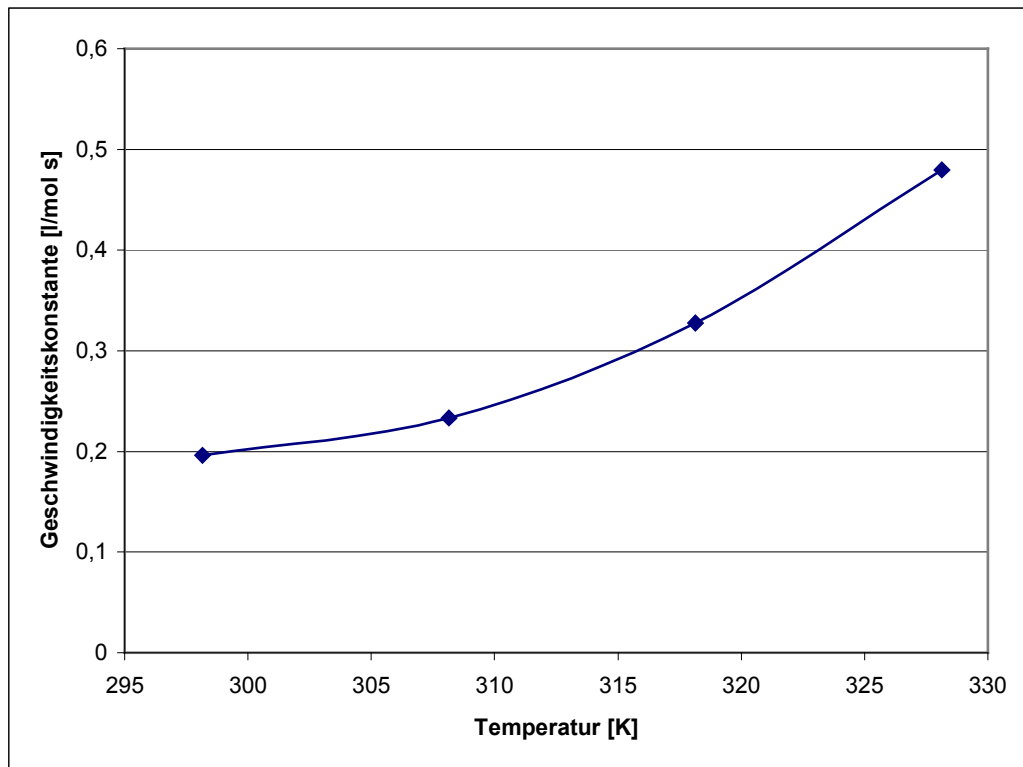


Abb. 6.50: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur,  
LDPE;  $d_p$ : 4 mm;  $m$ : 30 g; 80 l/h; OP: 30/70;  $V$ : 1880 ml

## 6.7 Reextraktion

Nach der Extraktion wurde der wässrigen Phase Salzsäure (Merck, 32 % zur Analyse  $M = 36.46 \text{ g/mol}$ ) hinzugefügt, um die Reextraktion zu erzwingen. Der pH-Wert der wässrigen Phase lag dabei bei eins. Abbildung 6.51 zeigt die Konzentrationsprofile aller beteiligten Komponenten bei der Reextraktion.

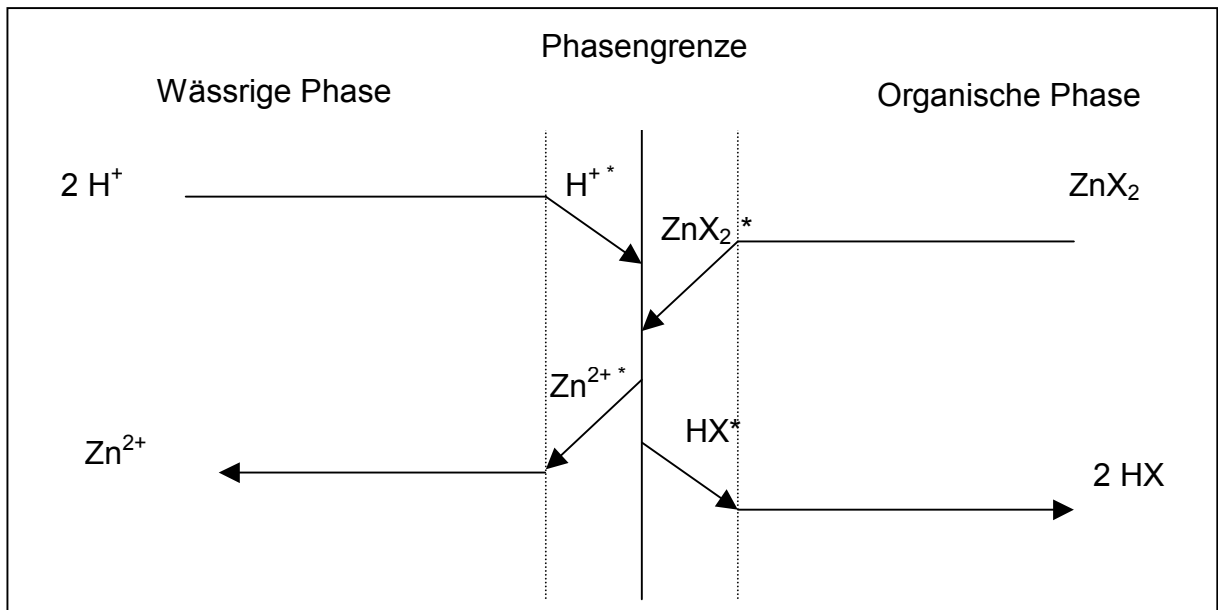


Abb. 6.51 : Konzentrationsprofile an der Phasengrenzfläche

Die in den Abbildungen 6.52 bis 6.56 dargestellten Kurven zeigen die Abhängigkeit der Reextraktion von der Zeit bei der Extraktion mit PP-, PA- und LDPE-Partikeln. In ihnen sind die Konzentrationen von Zn gegen die Zeit aufgetragen. In einer Messreihe wurde als Parameter die Temperatur variiert, während alle anderen Parameter konstant gelassen wurden. Die Abbildungen 6.52 bis 6.56 zeigen, dass die Reextraktion bei den PA-Partikeln schneller verläuft als bei PP- und LDPE-Partikeln. Nach fünf Stunden hat die wässrige Phase bei der Reextraktion mit PA-Partikeln fast die Anfangskonzentration der Extraktion erreicht. Im Gegensatz zu der Reextraktion mit PA-Partikeln erreichten die Reextraktion mit PP-Partikeln und LDPE-Partikeln nach 8 Stunden nur etwa 60 bis 70 % der Anfangskonzentration der Extraktion. Die Abbildungen 6.55 bis 6.56 zeigen, dass die Reextraktion bei Partikeln mit kleinerem Durchmesser noch schneller abläuft als bei denen mit größerem Durchmesser.

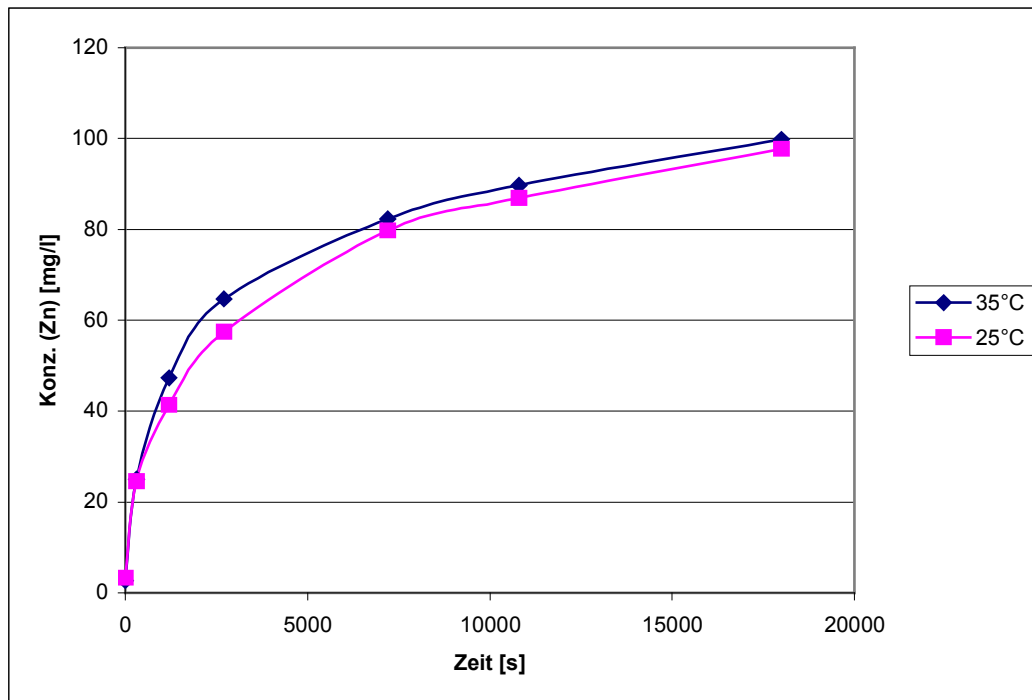


Abb. 6.52: Abhängigkeit der Reextraktion von der Zeit, PA; dp: 4 mm;  
m: 15 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

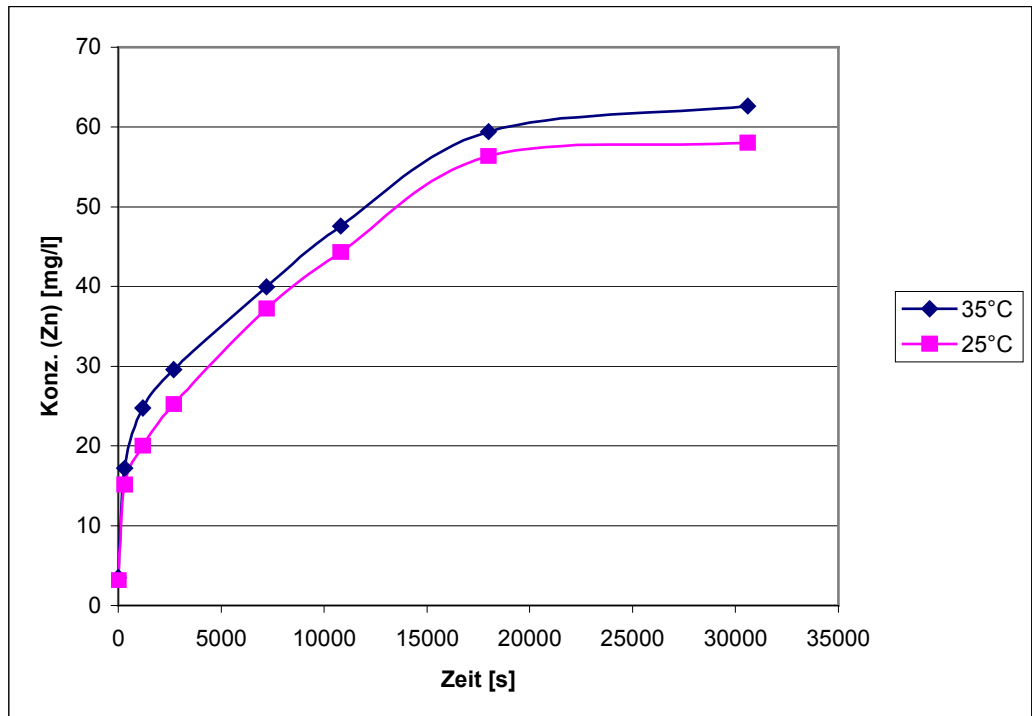


Abb. 6.53: Abhängigkeit der Reextraktion von der Zeit, LDPE; dp: 4 mm;  
m: 15 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

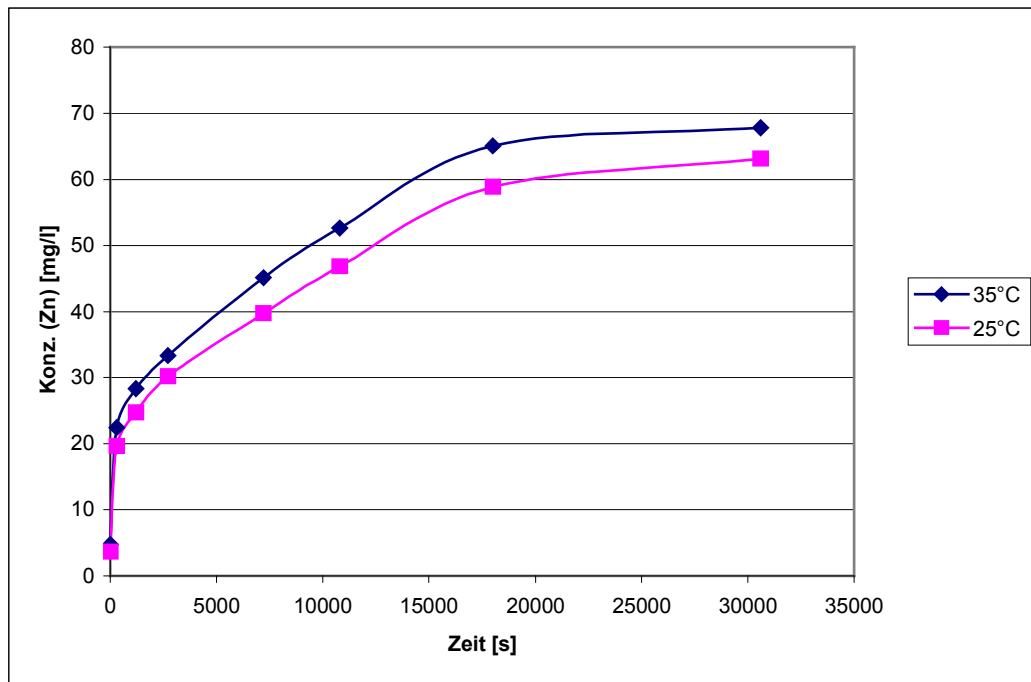


Abb. 6.54: Abhängigkeit der Reextraktion von der Zeit, PP; dp: 4 mm;  
m: 15 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

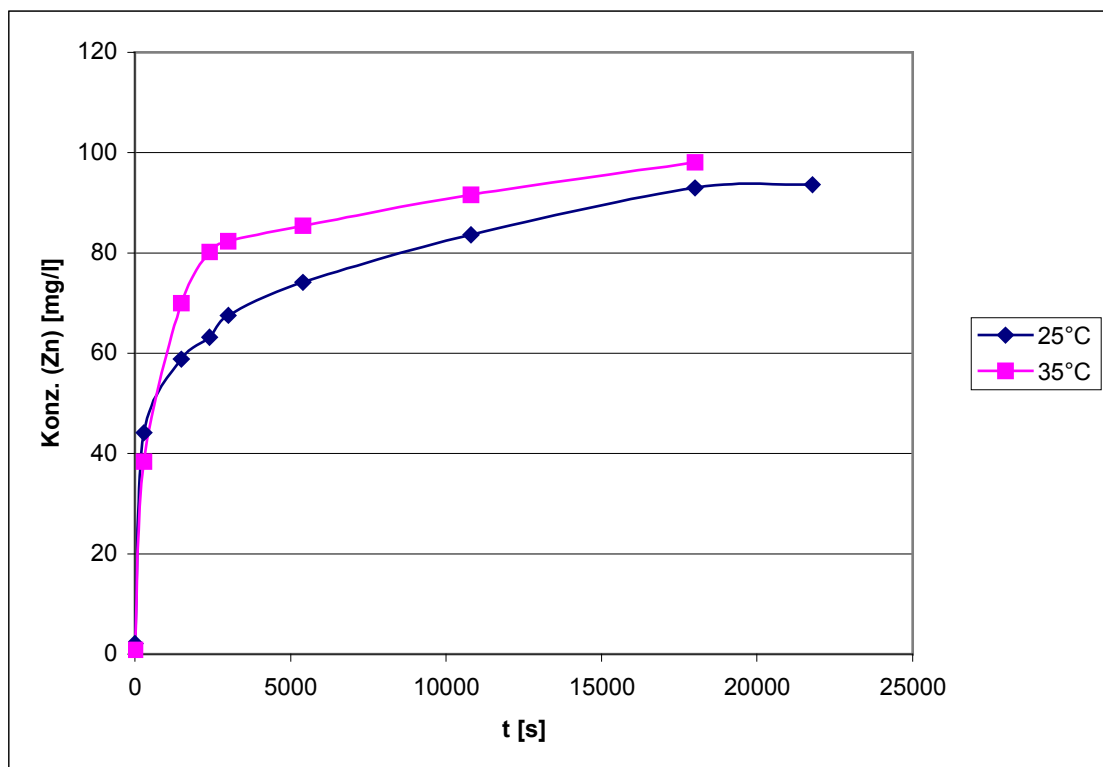


Abb. 6.55: Abhängigkeit der Reextraktion von der Zeit, PA; dp: 1 mm;  
m: 15 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml



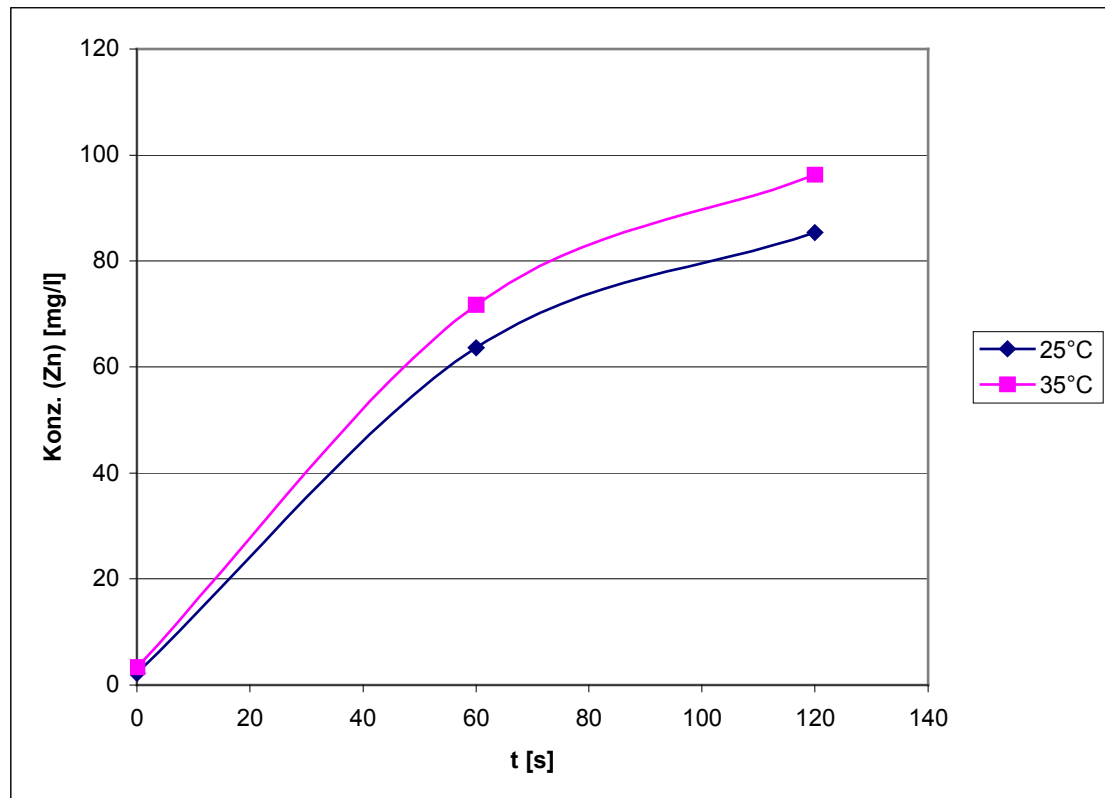


Abb. 6.56: Abhängigkeit der Reextraktion von der Zeit, PP; dp: 400  $\mu\text{m}$ ;  
m: 15 g; 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 m

## 7 Zusammenfassung

Poröse Polymerpartikeln können zur Abwasserreinigung eingesetzt werden. Es besteht daher Interesse an Berechnungsmethode zur Auslegung und Optimierung von Festbettextraktoren. Grundlage für die Berechnung sind Messungen sowohl der Extraktionsgleichgewichte als auch der Extraktionskinetik. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Flüssig-flüssig Extraktion von Zink-Ionen aus Spülwässern der metallverarbeitenden Industrie, die im Konzentrationsbereich von 100 – 200 mg/l in großen Volumenströmen anfallen, und für die Einleitung in den Vorfluter aus ökologischen Gründen auf den gesetzlichen Grenzwert  $\leq 2$  mg/l Zink abgesenkt werden müssen.

Für diese Zielsetzung wurden Polymerpartikeln im Festbettextraktor eingesetzt mit einer Konzeption, die darauf hinausläuft, die Leistungsfähigkeit dieser relativ neuen Extraktionsvariante einer quantitativen Beurteilung zuzuführen. Die angestrebte Vorgehensweise ist geprägt durch die bei Extraktionen typische hohe Anzahl von Einflussgrößen, die dazu führt, dass rein empirische Messungen für die Ermittlung einer optimalen Prozessführung nicht zielführend sein können. Deswegen ist ein wesentlicher Teil dieser Arbeit auf eine Modellierung des Stoffaustausches im Festbettextraktor und deren experimentelle Überprüfung ausgerichtet.

Zur experimentellen Untersuchung wurde eine Versuchsanordnung erstellt, die es erlaubt, den zeitlichen Verlauf der Partikelbeladung bei der Extraktion von Zink-Ionen aus einer wässrigen Phase zu verfolgen. Die Messung der Metallkonzentrationen erfolgte mittels Atomabsorptionsspektrophotometrie.

Die Versuche zu Gleichgewichten und Kinetik der Extraktion wurden unter Verwendung von verdünnten wässrigen Lösungen durchgeführt. In Schüttelversuchen wurden die Einflüsse der Extraktionsmittelkonzentration auf die Verteilungsgleichgewichte untersucht. Die Auswertung der Messwerte ergab, dass der Anstieg des Extraktionsgrades bei der steigenden D2EHPA-Konzentration nicht linear verläuft. Im Bereich höherer D2EHPA-Konzentration fällt der Anstieg zunehmend flacher aus. Hier kommt der Effekt zum Tragen, dass mit steigendem

Extraktionsgrad durch den Mechanismus des Ionenaustauschs der pH-Wert der wässrigen Phase sinkt. Geringere pH-Werte führen tendenziell zu geringeren Verteilungskoeffizienten. Es konnte analytisch mittels Karl-Fischer-Titration nachgewiesen werden, dass keine Koextraktion von Wasser mit dem Zinkkomplex erfolgt.

Zur Beschreibung der Extraktionskinetik im Festbettextraktor wurde ausgehend vom Einzelpartikel-Modell ein Festbett-Modell entwickelt. Die Modellierung der Ionenaustauscherreaktion erfolgt unter der Annahme, dass der Reaktionsort die Phasengrenzfläche ist, was auch von Ajawin [6.31] experimentell belegt ist. Dies ist auch einsichtig, da die Metall-Ionen primär in organischen Phasen unlöslich sind bzw. die flüssigen Ionenaustauscher entsprechend ihrer organischen Alkylreste so synthetisiert wurden, dass sie eine verschwindend kleine Wasserlöslichkeit haben, damit es nicht zu Verlusten durch Eigenlöslichkeit kommt. Der Vergleich der berechneten mit den experimentell ermittelten Werte weist kleine Abweichungen auf. Ein Grund für die Abweichung liegt in der Annahme, dass es sich bei den Partikeln um kugelförmige Partikeln gleicher Größe handelt, deren äußere Oberfläche über den Durchmesser der Kugel mit gleichem mittleren Volumen bestimmt werden kann. Demnach hat man es, vor allem bei Polymerpartikeln, immer mit Größenverteilungen unterschiedlich geformter Partikel zu tun, deren Oberflächentopografie verschiedenartig sein kann. Die sehr zufriedenstellende Übereinstimmung der Ergebnisse der Modellierung mit den experimentellen Resultaten ist insbesondere als Stütze für die Leistungsfähigkeit der Modellierung wesentlich, weil damit die Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens rechnerisch bestimmt werden können. Der eingeschlagene Weg der Modellierung ist dadurch belastungsfähig, dass die Modellierung kein Fitting enthält. Diese Vorgehensweise sollte stets tragfähig sein, sofern für die betreffende chemische Extraktion Transportlimitierung nachgewiesen und der Reaktionsort auf die Phasengrenze lokalisiert ist.

Zur Ermittlung der Reaktionsordnung und Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde die Integralmethode angewendet. Die Auswertung der Messergebnisse ergab, dass die Ionenaustauschreaktion zwischen D2EHPA und Zink-Ionen an der Phasengrenze bei Benutzung der porösen Polymerpartikeln PA, PP und LDPE offensichtlich nach zweiter Ordnung verläuft.

Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante steigen mit der Temperatur an, was auch zu erwarten war. Es wurde festgestellt, dass die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Versuche mit den PA-Partikeln höher waren als die für Versuche mit den PP- und LDPE-Partikeln. Auch die Extraktion mit PA-Partikeln war schneller als mit PP- und LDPE-Partikeln.

Mit einer Versuchsreihe wurde gezeigt, dass der Porendiffusionskoeffizient vom Durchmesser der angesetzten Partikeln abhängt. Die Partikelgröße beeinflusst den Stoffaustausch zwischen organischer und wässriger Phasen sowie den Druckverlust bei Strömung durch die Partikelschüttung. Es wurde festgestellt, dass bei gleichen Extraktionsbedingungen die Extraktion mit kleineren Partikeln schneller verläuft als mit größeren Partikeln. Je kleiner die Durchmesser der Partikeln bei der Extraktion sind, desto größer sind die Porendiffusionskoeffizienten. Je kleiner die Partikeln sind, desto kürzer sind die Diffusionswege und desto größer ist der Stoffaustausch. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist der Druckverlust über die Schüttung.

Bei dieser Arbeit wurden auch andere Extraktionsparameter untersucht. So wurde festgestellt, dass die Extraktion vom Volumenstrom der wässrigen Phase, von der Menge der eingesetzten Partikeln, vom Durchmesser der eingesetzten Partikeln und von der bei der Extraktion herrschenden Temperatur abhängt. Abschließend wurde die Reextraktion untersucht. Schon aus rein wirtschaftlichen Gründen ist eine weitgehende Wiederherstellung der ursprünglichen Extraktionskapazität der gebrauchten Partikeln von großer Bedeutung. Bei Ionenaustauschern wie z.B. D2EHPA kann man, wenn sie mit Metall-Ionen beladen sind, durch eine geeignete Verschiebung der Gleichgewichtsbedingungen eine weitgehende Wiederherstellung der Austauscherkapazität erreichen. In dieser Arbeit wurde Salzsäure (HCl) der wässrigen Phase hinzugefügt, um die Reextraktion zu erzwingen. Der pH-Wert der wässrigen Phase lag dabei bei eins. Die Versuchsergebnisse zeigten, dass die Reextraktion bei den PA-Partikeln schneller verläuft als bei PP-Partikeln und LDPE-Partikeln. Nach fünf Stunden hat die wässrige Phase bei der Reextraktion mit PA-Partikeln fast die Anfangskonzentration der Extraktion erreicht. Im Gegensatz zu der Reextraktion mit PA-Partikeln erreichte die Reextraktion mit PP-Partikeln und LDPE-Partikeln nach acht Stunden nur etwa 60 bis 70 % der Anfangskonzentration der

Extraktion. Außerdem konnte festgestellt werden, dass je schneller die Reextraktion verläuft je kleiner der Durchmesser der Partikeln ist.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass poröse Polymerpartikeln zur Entfernung, Aufkonzentrierung und Rückgewinnung von Metallen aus metallhaltigen Abwässern eingesetzt werden können. Wegen ihrer leichten, mechanisch stabilen Struktur hat die Flüssig-flüssig-Extraktion mit porösen Partikeln gegenüber der klassischen Flüssig-flüssig-Extraktion folgende Vorteile:

- Keine Bildung von Koaleszenz
- Größere Austauschfläche (durch Poren im Polymerpartikel)
- Einsparung von Extraktionsmittel
- Mehrmalige Nutzungsmöglichkeit von Polymerpartikeln

## 8 Literaturverzeichnis

### Zu Kapitel 1

- [1.1] Weiß, Militzer, Gramlich  
Thermische Verfahrenstechnik  
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart 1993
- [1.2] Hartinger, L  
Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die  
metallverarbeitender Industrie.  
Carl Hanser Verlag, München 1991
- [1.3] Eunjoo B.; Soonwoo C.; Jongheop Y. Preparation and Characterization  
of Ceramic Hollow Microspheres for Heavy Metal Ion Removal in  
Wastewater, Journal of Colloid and Interface Science 230, S. 364-376,  
2000
- [1.4] Mack, C  
Untersuchungen zum Stofftransport von Chrom(III) und Zink(II) bei der  
Extraktion mittels Bis(2-Ethylhexyl)-Phosphorsäure.  
Dissertation TU Darmstadt, 2001
- [1.5] Amer, S ; Figueiro, J.M ; Luis, A  
The recovery of zinc from the leach liquors of the CENIM-LNETI  
process by solvent extraction with di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid.  
Hydrometallurgy, Amst. 37(3), S. 323-337, 1995.
- [1.6] Bart, H.J.; Marr, R.; Scheks, J.; Koncar, M  
Modelling of solvent extraction equilibria of Zn(II) from sulfate solutions  
with bis-(ethylhexyl)-phosphoric acid.  
Hydrometallurgy, Amst. 31(1-2), S. 13-28, 1992

- [1.7] Sainz-Diaz, C.I; Klocker,H.; Marr, R.; Bart, H.J.  
New approach in the modelling of the extraction equilibrium of zinc with bis-(2ethylhexyl)-phosphoric acid ester.  
Hydrometallurgy, Amst. 42(1), S. 1-11, 1996
  
- [1.8] Bart, H.J; Rouselle, H.-P.  
Microkinetics and reaction equilibria in the system ZnSO<sub>4</sub> / D2EHPA / isododecan.  
Hydrometallurgy, Amst. 51, S. 285-298, 1999
  
- [1.9] Klocker, K.; Bart, H.J.; Marr, R.; Müller, H  
Mass transfert based on chemical potential theory: ZnSO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / D2EHPA.  
AIChE Journal 43(10); S. 2479-2487, 1997.
  
- [1.10] Wachter, B. ET AL.  
Zn / D2EHPA: A suitable test-system?  
Proceedings of ISEC'93, Elsevier Applies Science, S. 1746-1753, 1993
  
- [1.11] Danesi, P.R.; Vandegrift, G.F.  
Activity coefficients of bis-(ethylhexyl)-phosphoric acid in n-dodecane.  
Inorg. Nucl. Chem. Letters 17(3/4). S. 109.115, 1981.
  
- [1.12] Grimm, R.; Kolarik, Z.  
Acidic organophosphorus extranctants-XIX: Extraction of Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) by di-(ethylhexyl)-phosphoric acid.  
J. inorg. Nucl. Chem. 36, S. 189-192, 1974.
  
- [1.13] Grimm, R.; Kolarik, Z.  
Acidic organophosphorus extranctants-XXV: Properties of complexes formed by Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) by di-(ethylhexyl)-phosphoric acid in organic solvents.  
J. inorg. Nucl. Chem. 38, S. 1493-1500, 1976.

- [1.14] Grimm, R.; Kolarik, Z.  
Acidic organophosphorus extranctants-XXIV: The polymerisation behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of di-(ethylhexyl)-phosphoric acid in fully loaded organic phases.  
J. inorg. Nucl. Chem. 38, S. 1721-1727, 1976.
  
- [1.15] Veglio, F.; Slater, M.J:  
Design of liquid-liquid extraction columns for the possible test system Zn / D2EHPA in n-dodecan.  
Hydrometallurgy, Amst. 42(2), S. 177-195, 1996
  
- [1.16] Saeed, M.T.; Taj, F.; Jamil, M.  
Modelling of mass transfer in the solvent extraction of zinc with bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid ester.  
Sci. Inst. (Lahore), Vol. 6(4) S. 303 - 306, 1994
  
- [1.17] Urtiaga, A. M., Zamacona, S., Ortiz, M. I  
Analysis of a NDSX Prozess for Slective Removal of Cd from Phosphorric Acid, Sep. Sci Technol. 34 (16), 3279 – 3296, 1999
  
- [1.18] Alonso, A. L., Galan, B., Gonzalez, M., Ortiz, I.  
Experimental and Theoretical Analysis of a Nondispersive solvent Extraktion Pilot Plan for the Removal of Cr(VI) from a Galvanic Process Wastewaters, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1666 – 1675, 1999
  
- [1.19] Juang, R.-S., Huang, I.-P.  
Hollow-Fiber Membrane Extraction of Copper(II) from Aquesous Ethylenediaminetetraacetic Acid Solution with Aliquat 336, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 1409 – 1415, 2000
  
- [1.20] Daminger, U., Plucinski, P., Nitsch, W.  
Zum Leistungspotential von Hohlfasermmodulen für die nichtdispersive chemischen Extraktion, Chem. Ing. – Techn. 67, 217, 1995



- [1.21] Stöhr, C.; Bartosch, C.; Kieffer, R.; Höll, W.  
Trennung von Schwermetallgemischen durch parametrisches Pumpen mit Variation des pH-Werts, Chem. Ing.-Techn. 73, S. 59-64, 2001
- [1.22] Yun, C  
Hollow Fiber Solvent Extraction Removal of Toxic Heavy Metals from Aqueous Waste Streams, Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 1186-1195
- [1.23] Geist, A.; Plucinski, P.; Nitsch, W.  
Modellierung der Multikationenkoextraktion in Holzfase-Modulen auf der Basis von kinetischen Messungen und Gleichgewichtsdaten, Chem. Ing.- Techn. 69, S. 946-951, 1997
- [1.24] Walter, J. A.; Kneissl, F.; Nitsch, W.  
Modeling of Pulsed Sieve-Plate Columns on the Basis of Mass Transfer Kinetics Using the System H<sub>2</sub>O/ZnSO<sub>4</sub>-Dodecane/HDEHP, In: Solvent Extraktion in the Process Industries, D. H. Logsdail, M. J. Slater, Eds, p.p. 1206 – 1213, Elsevier Applies Science, London.
- [1.25] Walter, J  
Modellierung der reaktiven Flüssig-flüssig-Extraktion von Zn-Ionen mit dem Komplexbildner HDEHP in einer pulsierten Siebbodenkolonne.  
Dissertation TU München, 1994
- [1.26] Nitsch, W; Hillekamp, K  
Zur Kinetik der Zinkionenextraktion aus Wasser in Dithizon-beladene Solventien, Chemiker-Zeitung, 96 (1972) Nr. 5
- [1.27] Nitsch, W.; Raab, M.; Wiedholz, R.  
Zum Transportmechanismus der Wärme- und Stoffübertragung zwischen turbulent bewegten Flüssigen Phasen, Chem. Ing. Tech. 16, 1026 – 1032. 1973

- [1.28] Walter, J.A.; Kneissl, F.; Nitsch, W.  
Solvent Extraction in the Process Industries, (hrsg. Logsdail, D. H.; Slater, M.J.), Vol. 2, S. 1206/1213, Elsevier Applied Sci., London 1993
- [1.29] Nitsch, W.; Kruis, B.  
The Influence of Flow and Concentration on the Mass Transfer Mechanism in Chelating Liquid/Liquid-Extractions  
J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1978
- [1.30] Eisenmann Umwelttechnik  
8. Auflage 5/1995
- [1.31] Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz).  
Available from: [bundesrecht.juris.de/bundesrecht/whg/gesamt.pdf](http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/whg/gesamt.pdf)  
[cited 2005-04-15].

## **Zu Kapitel 2**

- [2.1] Marr, R; Bart, H.J  
Metallsalz-Extraktion, Chem.-Ing-Tech. 54 (1982) Nr. 2 S. 119-129
- [2.2] Vauck, W. R. A; Müller, H. A.  
Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik  
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart 2000
- [2.2] Vauck, W.; Müller, H.  
Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik  
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1992
- [2.4] Oetillinger, F.  
Fluidodynamik und Stoffübergang in Zentrifugalextraktoren, Dissertation  
TU-München, 1988

### **Zu Kapitel 3**

- [3.1] Haase, R  
Thermodynamik der irreversiblen Prozesse  
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1963
- [3.2] Krishna, R.; Wesselingh, J.A.  
The Maxwell-Stefan approach to mass transfer  
Chemical Engineering Science, Vol. 52, Nr. 6, S. 861-911, 1997
- [3.3] Taylor, R.; Krishna, R.  
Multicomponent mass transfer  
John Wiley & Sons Inc., 1993
- [3.4] Pratt, K. C.; Wakeham, W.A.  
The mutual diffusion coefficient of ethanol-water mixtures:  
Determination by a rapid, new method  
Proceedings of the Royal Society of London A 336, S. 393-406, 1974
- [3.5] Gnielinski, V  
Neue Gleichungen für den Wärme- und den Stoffübergang in turbulent  
durchströmten Rohren und Kanälen  
Forsch.-Ing.-Wes. 41 (1975) 8 – 16
- [3.6] Blasius, H.  
Das Ähnlichkeitsgesetz bei Reibungsvorgängen in Flüssigkeiten  
Forsch.Ing.-Wesen, VDI-Heft 131 (1913)
- [3.7] Hausen, H  
Neue Gleichungen für den Wärmeübertragung bei freier und  
erzwungener Strömung  
Allg. Wärmetechn. 9 (1959) 75 – 79

- [3.8] Grassmann, P.; Widmer, F.  
Einführung in die thermischen Verfahrenstechnik  
De Gruyter-Verlag, 2. Auflage, 1974
- [3.9] Mersmann, A.  
Stoffübertragung  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986
- [3.10] Stefan, K.; Mayinger, F.  
Thermodynamik  
Band 2, Springer-Verlag Berlin, 1989
- [3.11] Taylor, R.; Krishna, R.  
Multicomponent mass transfer  
John Wiley & Sons Inc., 1993
- [3.12] Taylor, G  
Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube.  
Proceeding of the Royal Society of London,  
Serie A 219, S. 186-203, 1953
- [3.13] Taylor, G  
Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion.  
Proceeding of the Royal Society of London,  
Serie A 225, S. 473-477, 1954
- [3.14] Price, W. E.  
Theory of the Taylor dispersion technique for three-component-system diffusion measurements.  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 84(7), S. 2431 – 2437, 1988

#### **Zu Kapitel 4**

- [4.1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Zink  
Verlag Chemie, Weinheim, 8. Auflage 1962
- [4.2] Gmelin Handbook of inorganic Chemistry: Sc, Y, La-Lu-Rare Earth  
Elements, Pt. D6: Ion Exchange and Solvent Extraktion Reactions.  
Organometallic Compounds.  
Springer-Verlag, New York, 304 pp., 1983
- [4.3] Osteroth, D.  
Chemisch -Technisches Lexikon  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979

#### **Zu Kapitel 5**

- [5.1] Atkins, P.W.  
Physikalische Chemie  
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990
- [5.2] Moore, W.J.; Hummel, D.O.  
Physikalische Chemie  
Walter de Gruyter Berlin, New York, 1986

#### **Zu Kapitel 6**

- [6.1] Bart, H.J.; Marr, R.; Scheks, J.; Koncar, M  
Modelling of solvent extraction equilibria of Zn(II) from sulfate solutions  
with bis-(ethylhexyl)-phosphoric acid.  
Hydrometallurgy, Amst. 31(1-2), S. 13-28, 1992

- [6.2] Wilkinson, G.; Stone, F.G.A; Abel, W.A.  
Comprehensive organometallic chemistry: The synthesis, reactions and structures of organometallic compounds.  
Pergamon, Oxford, 1982
- [6.3] Mack, C  
Untersuchung zum Stofftransport von Chrom (III) und Zink (II) bei der Extraktion mittels Bis(2-Ethylhexyl)-Phosphorsäure.  
Dissertation TU-Darmstadt 2001
- [6.4] Grimm, R.; Kolarik, Z.  
Acidic organophosphorus extranctants-XXV: Properties of complexes formed by Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) by di-(ethylhexyl)-phosphoric acid in organic solvents.  
J. inorg. Nucl. Chem. 38, S. 1493-1500, 1976.
- [6.5] Giancotti, V.; Giordano, F.; Randaccio, L.; Ripamonti, A.  
X-Ray study of zinc(II) di-n-alkylphosphinate copolymers.  
J. Chem. Soc. London, S. 757 – 763, 1968
- [6.6] Bart, H. J  
Reaktivextraktion – Ein Statusbericht zur Simulation gerührter Kolonnen, Chemie Ingenieur Technik 74, 2002
- [6.7] Sainz-Diaz, C.I.; Klocker, H.; Marr, R.; Bart, H.J.  
New approach in the modelling of the extraction equilibrium of Zinc with bis-(2-ethykhexyl-phosphoric acid ester  
Hydrometallurgy, Amst. 42 (1), S. 1-11, 1996
- [6.8] Klocker, H.  
Multikomponentenstoffaustausch bei der Reaktivextraktion  
Dissertation TU Graz, 1996

- [6.9] Crank, J  
The mathematics of diffusion  
Clarendon Press, Oxford 1975
- [6.10] Mersmann, A  
Stoffübertragung  
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1986
- [6.11] Kast, W.  
Adsorption aus der Gasphase  
VCH Verlagsgesellschaft mbH 1988
- [6.12] Baehr, H.D.; Stephan, K.  
Wärme- und Stoffübertragung  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage 1996
- [6.13] Henschke, M.; Pfennig, A.  
Mass Transfer Enhancement in Single-Drop Extraction Experiments  
AIChE J. 45 (1999) 10. S. 2079-2086
- [6.14] Mörters, M.; Bart, H.J.  
Examination of the multi component mass transfert in reactive heavy metal extraktion. DECHEMA Monographs Vol. 136, Wiley-VCH Verlag GmbH, S. 373-385, 2000
- [6.15] Wilke, C.R.; Chang, P.C.  
Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions  
AIChE J. 1(1955) S. 264-270
- [6.16] Seidel, M.  
Sorptions- und Reaktionsverhalten der Zeolithe H-T-Zeolith, H-ZSM-5 und H-Mordenit in Abhängigkeit der Dealuminierung.  
Dissertation, TU-Darmstadt 1987

- [6.17] Gnielinski, V.  
Berechnung mittlerer Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten bei laminar und turbulent überströmten Einzelkörpern mit Hilfe einer einheitlichen Gleichung.  
Forsch. Ing.-Wesen 41 (1975) Nr. 5, S. 145-153
- [6.18] Gnielinski, V.  
Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und grossen Pecletzahlen.  
Verf. Tech. 12 (1978) Nr. 6, S. 363-366
- [6.19] Schlunder, E.U.  
Einführung in die Wärme- und Stoffübertragung  
Vieweg-Verlag Braunschweig, 2. Auflage, 1975
- [6.20] Krischer, O.; Kast, W.  
Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978
- [6.21] Krischer, O.; Kast, W.; Reinicke, H.; Wintermantel, K.  
Konvektive Wärme- und Stoffübertragung  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1974
- [6.22] Schöner, P. M.  
Chemisch gesteuerte Flüssig-flüssig-Extraktion in Hohlfasermodulen: Modellierung und Verifizierung  
Dissertation TU München, 2001
- [6.23] Hand, D.W.; Crittenden, J.C.; Thacker, W.E.  
Simplified Models for Design of Fixed-Bed-Sorption System  
J. Environ. Eng. Div. 110, Nr. 2, S. 82-101, 1984



- [6.24]       Andreasen, A.H.M.  
Kolloidchemische Beihefte 27,  
1928
- [6.25]       Lerou, J.J.; Froment, G.F.  
Chem. Engng. Sci 32 (1977), S. 853-861
- [6.26]       Vortmeyer, D.; Schuster, J.  
Chem. Engng. Sci 40 (1983), S. 1691-1699
- [6.27]       Schlünder, Tsotsas  
Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und  
Wirbelschichten  
Thieme Verlag, Stuttgart New York 1988
- [6.28]       Fitzer, E.; Fritz, W.  
Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik  
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1989
- [6.29]       Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.  
Chemische Reaktionstechnik  
Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1987
- [6.30]       Atkins, P.W.  
Physikalische Chemie  
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990
- [6.31]       Ajawin, L.A.; Perez de Ortiz, E.S.; Sawistowski, H.  
Kinetics of Extraktion of Zinc in by Di(2-ethylhexyl)phosphoric acide in  
n-Heptan n-Heptane, in: Procee. ISEC 80,  
Universität Liege 1989

- [6.32] Fernandez, L.; Aparicio, J.; Muhammed, M.  
Coupled zinc transport through a bis(2-ethylhexyl)-phosphoric acid  
solid-supported liquid membrane from aqueous perchlorate solutions.  
Journal of Membrane Science 27, S. 77-91, 1986
- [6.33] Sontheimer, H.; Frick, R.; Fettig, J.; Hörner, G.; Hubele, C.; Zimmer, G.  
Adsorptionsverfahren zur Abwasserreinigung  
DVGW-Forschungstelle am Engler-Bunte-Institut der Uni Karlsruhe,  
1985
- [6.34] Ghai, R.K.; Ertl, H.; Dullien, F.A.L.  
Liquid diffusion of nonelectrolytes: Part I.  
AIChE Journal 19(5), 1973
- [6.35] Pertler, M.  
Die Mehrkomponentendiffusion in nicht vollständig mischbaren  
Flüssigkeiten  
Dissertation TU München, 1996
- [6.36] Thiel, P.  
Difussionsmessung in Flüssigkeiten mittels Taylor-Dispersionsmethode  
Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1992
- [6.37] Hengstenberg, J.; Sturm, B.; Winkler, O.  
Messen, Steuern, Regeln in der chemischen Technik  
2 Auflage, Band I-IV, Springer-Verlag, Berlin
- [6.38] Crittenden, J.C; Wong, B.W.C.; Thacker, W.E.; Snoeyink, V.L.; Hinrich,  
L.R.  
Mathematical Model of Sequential Loading in Fixed-Bed  
J. Water Pollution Control Fed. 52 (1980) Nr. 11, S. 2780-2795

- [6.39] Marcus, Y.; Kertes, A.S.  
Ion Exchange and Solvent Extraktion of Metall Complexes.  
J. Wiley & Son, London, 1969
- [6.40] Geist, A.; Pluncinski, P.; Nitsch, W.  
Modellierung der Multikationenextraktion in Hohlfasermodule auf der  
Basis von kinetischen Messungen und Gleichgewichtsdaten.  
Chem.-Ing.-Tech., 69, S. 946, 1997

## 9 Anhang

### 9.1 Dimensionslose Kennzahlen für das Festbettmodell

$$C_F = \frac{q^* m}{c^* \varepsilon^* V_F} \quad (9.1)$$

$$St^* = \frac{2^* (1 - \varepsilon)^* \tau^* \beta}{\varepsilon^* d_p} \quad (9.2)$$

$$Bi = \frac{(1 - \varepsilon)^* d_p^* c^* \beta}{2^* \rho_F^* q^* D_{eff}} \quad (9.3)$$

$$X_a = f(\Pi, C_F, St^*, Bi, n) \quad (9.4)$$

$$\Pi = \frac{t_F}{C_F^* \tau} \quad (9.5)$$

$$\Pi = 1 + \left\{ \left[ A_0 + A_1^* X_a^{A_2} + \frac{A_3}{1,01 - X_a^{A_4}} \right] - 1 \right\}^* \frac{St^* \varepsilon^* d_p}{2^* \beta^* (1 - \varepsilon)^* \tau} \quad (9.6)$$

$$\text{Massenbilanz: } V(c_0 - c) = m(q - q_0) \quad (9.7)$$

#### Berechnungsvorschrift

- Für PP-, PA-, und LDPE-Partikeln wird jeweils der Freundlich-Exponent ermittelt.

Folgende Berechnungen werden für jede durch Massenbilanz (s. Gl. 9.7) ermittelte  $q$  durchgeführt. Die Beladung  $q$  und die Konzentration  $c$  stehen immer im Gleichgewicht:

- $Bi$ ,  $C_F$  und  $\tau$  werden berechnet.

- Nach der Berechnung von  $B_i$  und  $n$  können die Parameter  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  und  $A_4$  aus der Tabelle [6.23] abgelesen werden.
- $\Pi$  wird aus der Gleichung (9.6) berechnet.
- Aus der Gleichung (9.5) wird  $t_F$  berechnet.
- $X_a$  gegen  $t_F$  auftragen.

## 9.2 Fehlerrechnung

Zufällige Messfehler können mit Hilfe der Fehlerrechnung abgeschätzt werden. Nach VDE/VDI Richtlinie 2060 kann der zu erwartende maximale relative Ergebnisfehler einer, aus mehreren Messgrößen resultierenden Größe, hier die Anfangskonzentration und die Leerrohrgeschwindigkeit, aus den Ergebnisfehlergrenzen der Einzelmessgrößen  $X_i$  berechnet werden:

$$\pm \frac{\Delta Y}{Y} = \pm \sum_{i=1}^N \frac{\partial Y_i}{\partial X_i} * \frac{\Delta X_i}{Y}. \quad (9.9)$$

Der Messfehler des Schwebekörperdurchflussmessers ist nach [6.37] abhängig vom Volumenstrom, weshalb Volumenströme unter 10% des Maximalwertes bei den Versuchen vermieden wurden. Der maximale Ergebnisfehler in der Leerrohrgeschwindigkeit wird im Wesentlichen durch den Fehler der Volumenstrommessung bestimmt und ist nahezu unabhängig von der Konzentration.

### 9.3 Graphische Darstellungen

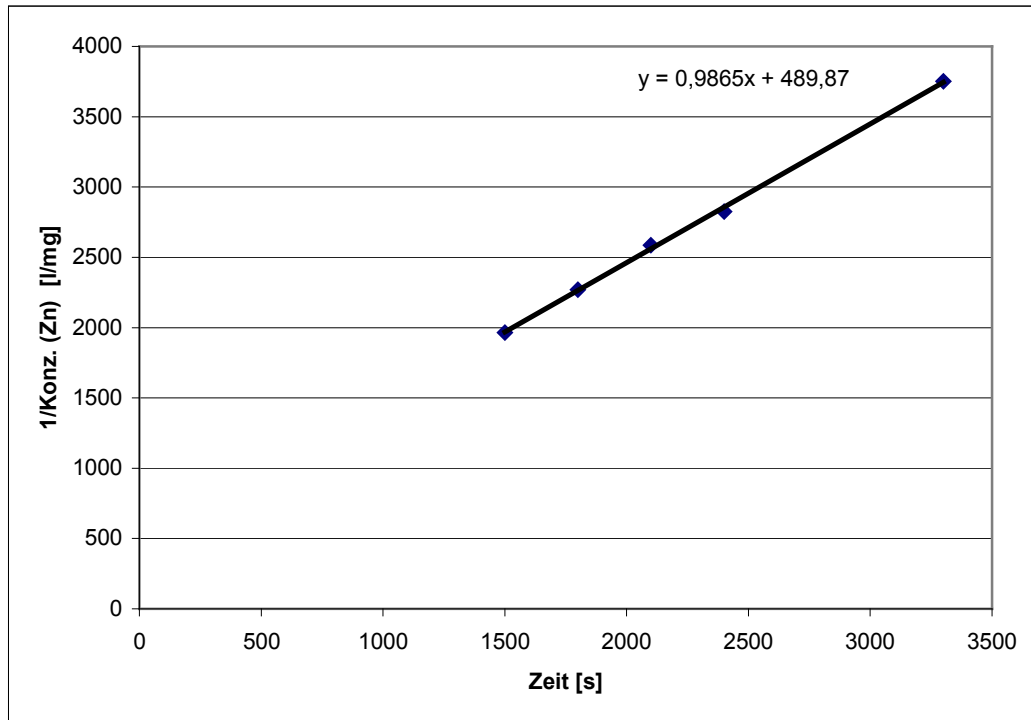


Abb. A-1: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante: PP; dp: 4 mm;  
m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 25°C; V: 1880 ml

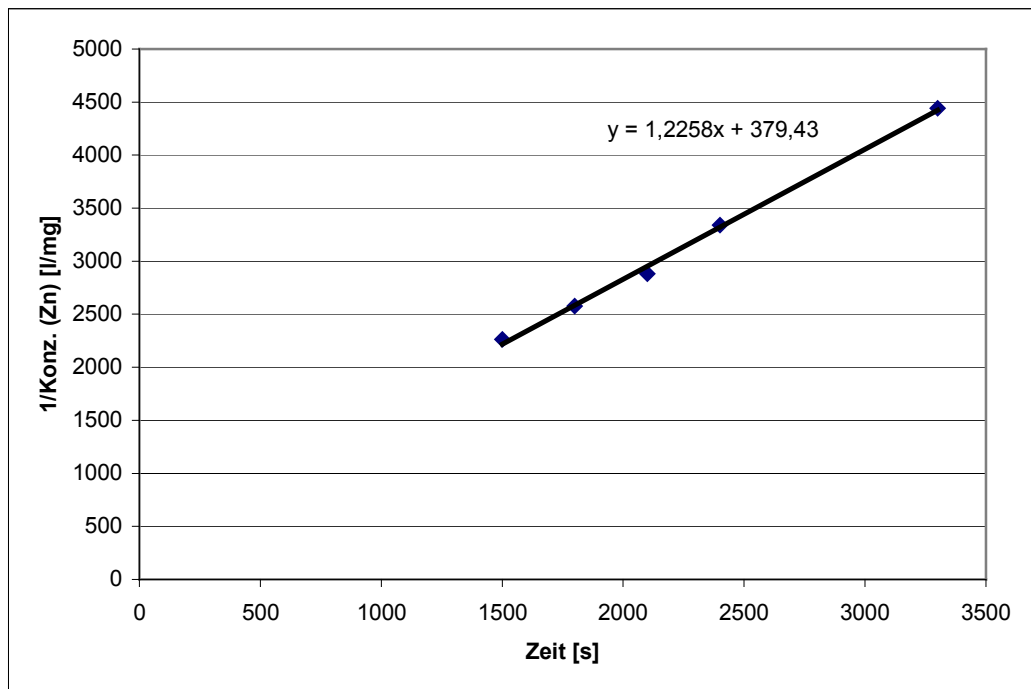


Abb. A-2: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante: PP; dp: 4 mm;  
m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 35°C; V: 1880 ml

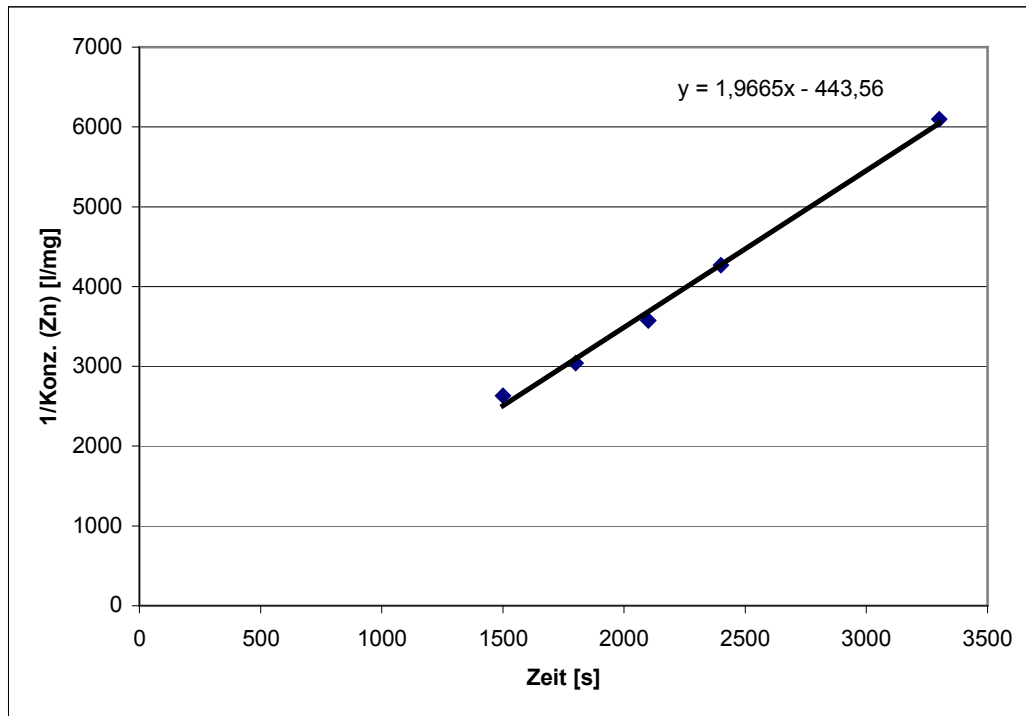


Abb. A-3: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante: PP; dp: 4 mm;  
m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 45°C; V: 1880 ml

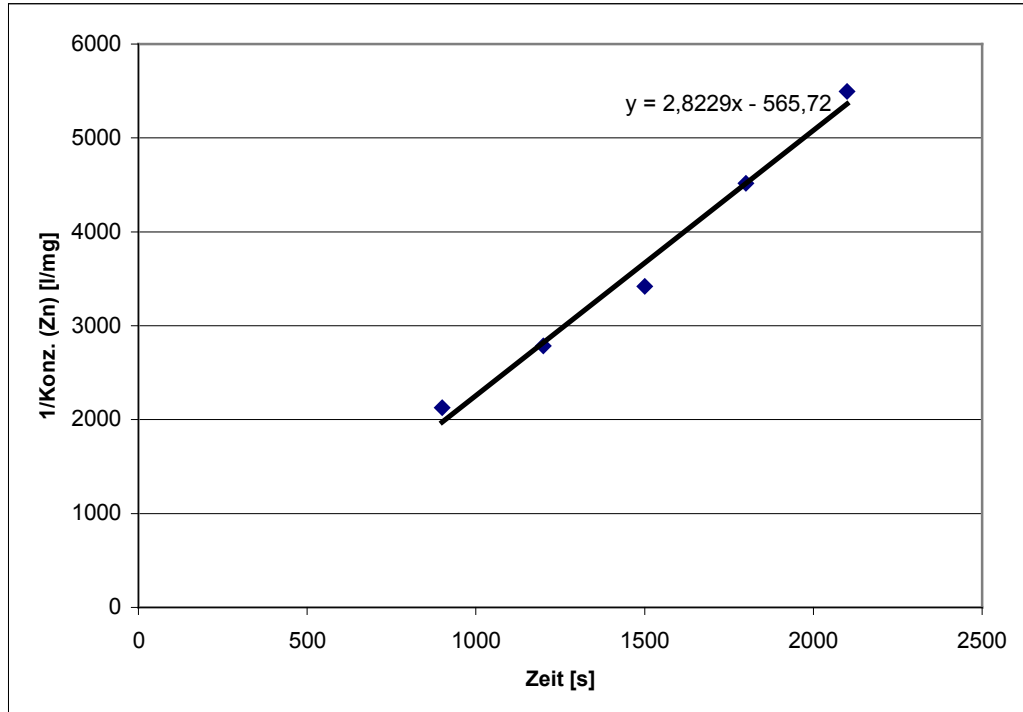


Abb. A-4: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante: PP; dp: 4 mm;  
m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 55°C; V: 1880 ml

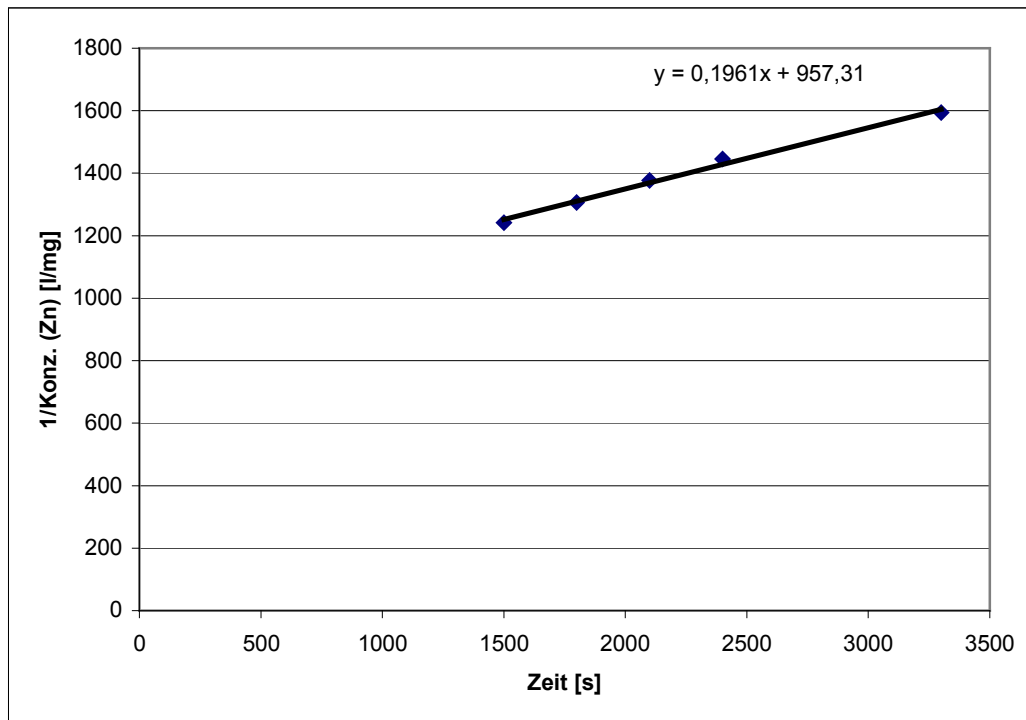


Abb. A-5: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante: LDPE; dp: 4 mm;  
m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 25°C; V: 1880 ml

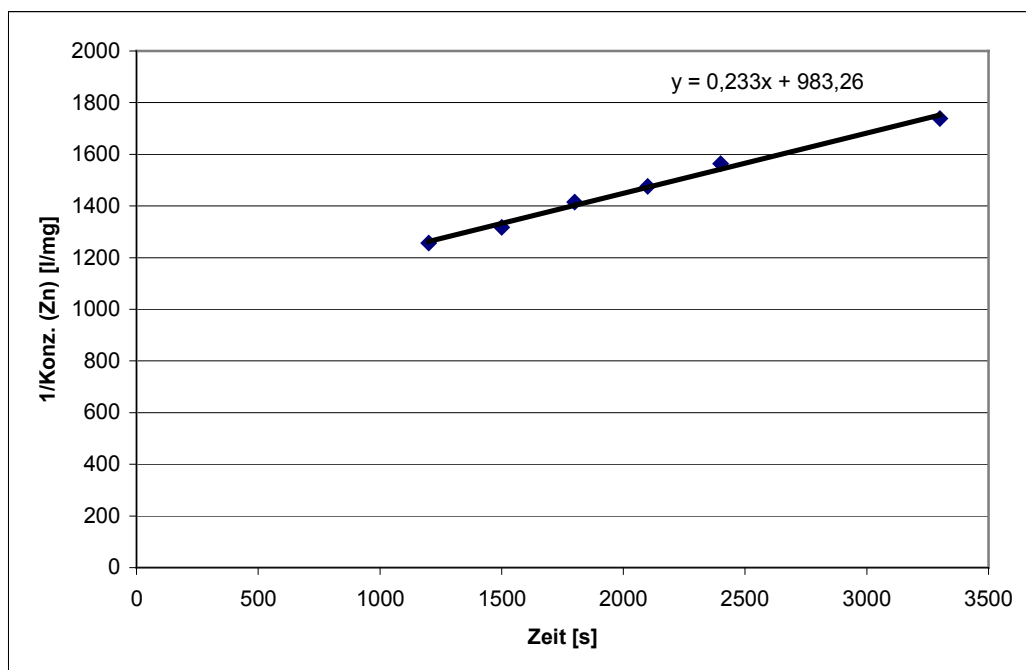


Abb. A-6: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante: PP; dp: 4 mm;  
m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 35°C; V: 1880 ml



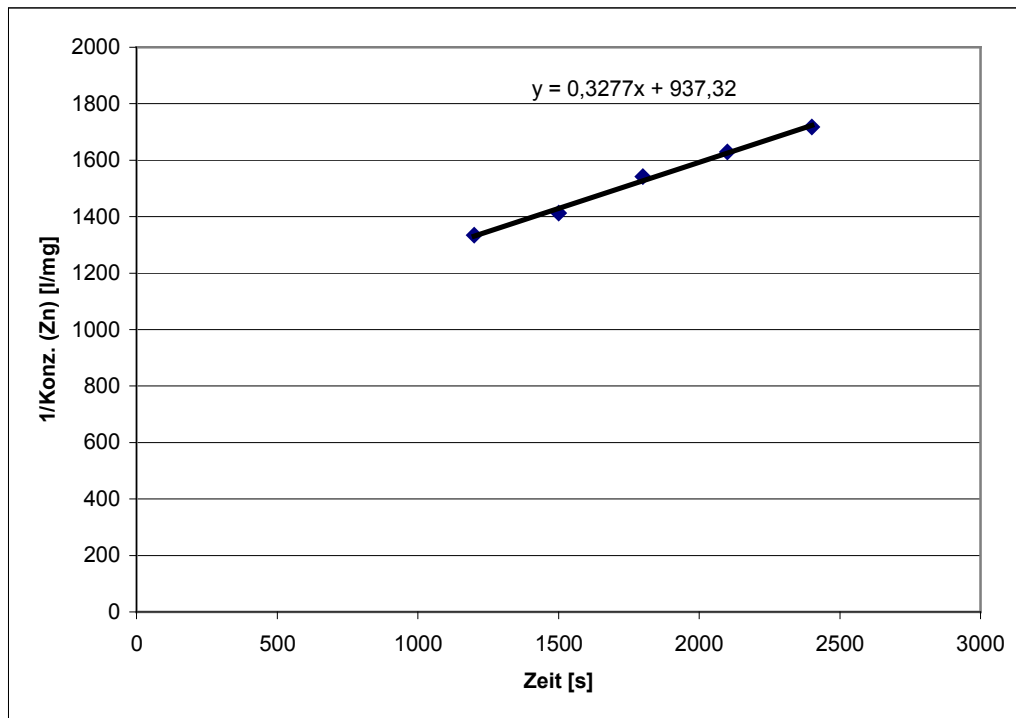


Abb. A-7: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante: PP; dp: 4 mm;  
m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 45°C; V: 1880 ml

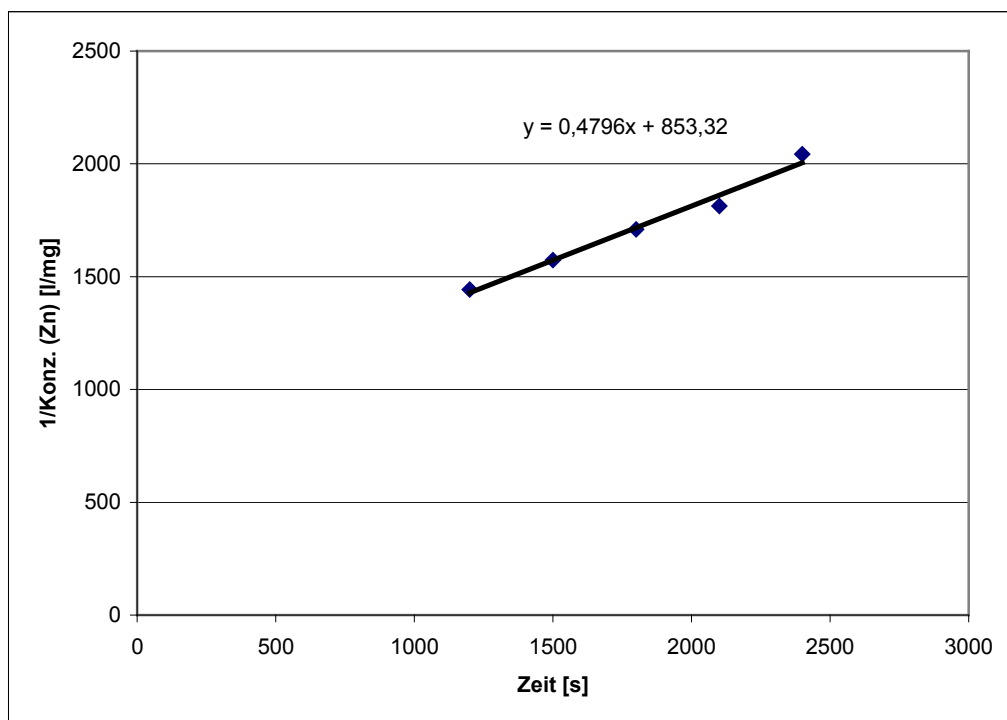


Abb. A-8: Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante: PP; dp: 4 mm;  
m: 30 g; 80 l/h; OP: 30/70; 55°C; V: 1880 ml

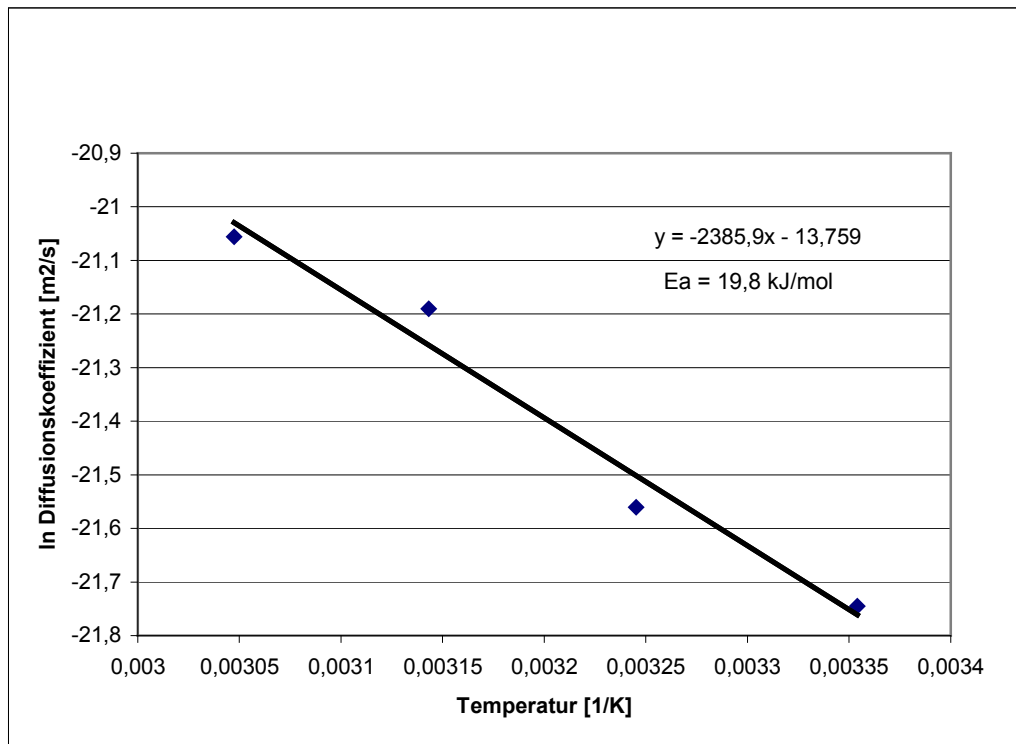


Abb. A-9: Arrhenius Auftragung von  $\ln D$  gegen  $1/T$  für PA;  $d_p$ : 4 mm;  $m$ : 30 g;  
 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

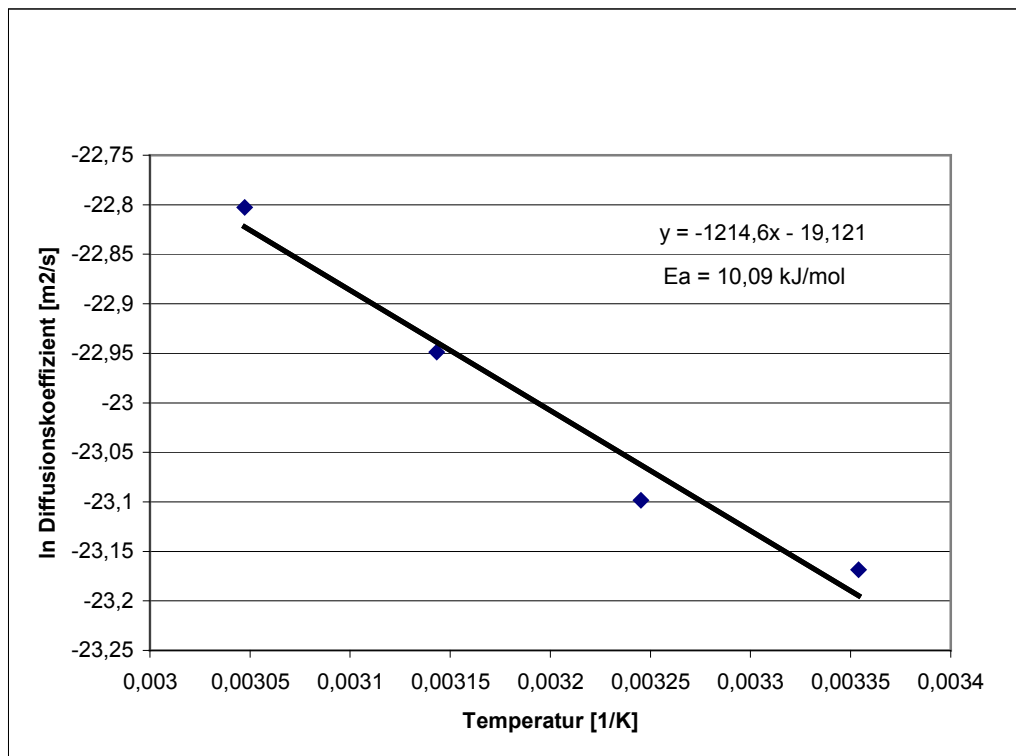


Abb. A-10: Arrhenius Auftragung von  $\ln D$  gegen  $1/T$  für LDPE;  $d_p$ : 4 mm;  $m$ : 30 g;  
 80 l/h; OP: 30/70; V: 1880 ml

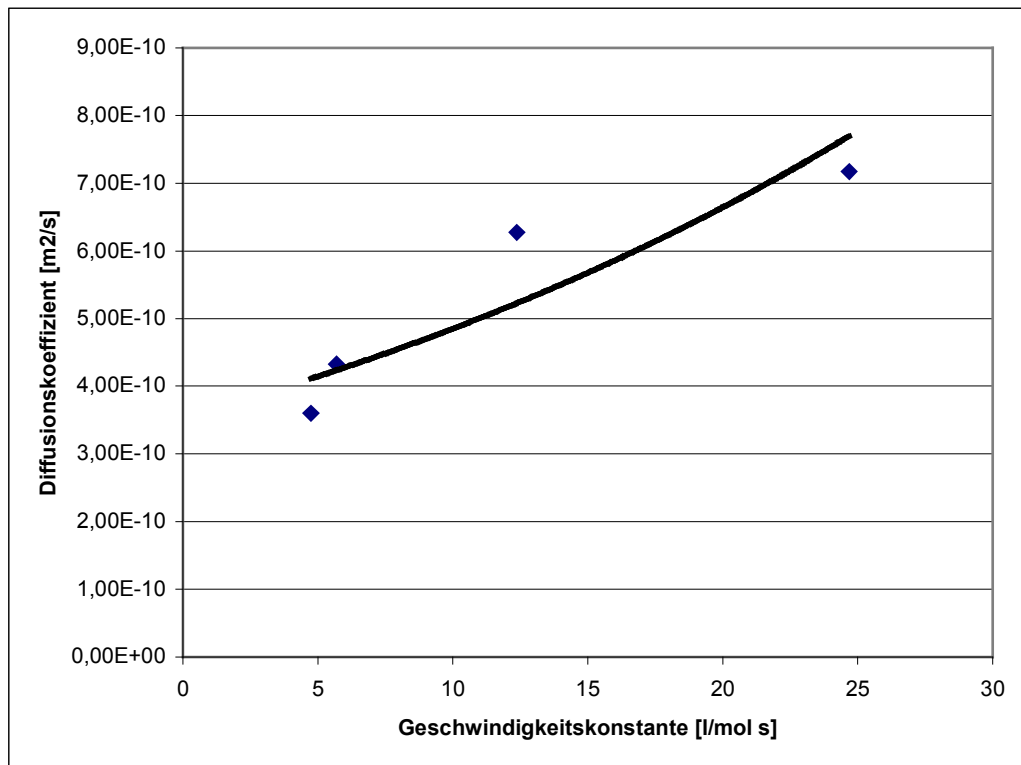


Abb. A-11: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Geschwindigkeitskonstante für PA;  $d_p$ : 4 mm;  $m$ : 30 g; OP: 30/70;  $V$ : 1880 ml

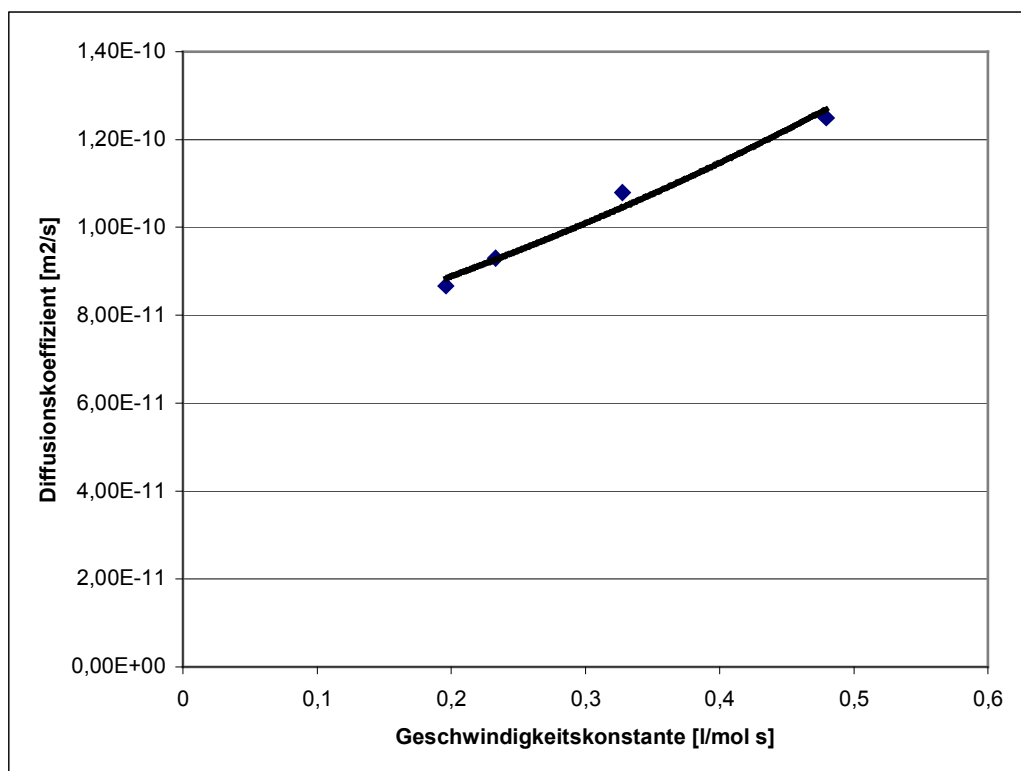


Abb. A-12: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Geschwindigkeitskonstante für LDPE;  $d_p$ : 4 mm;  $m$ : 30 g; OP: 30/70;  $V$ : 1880 ml

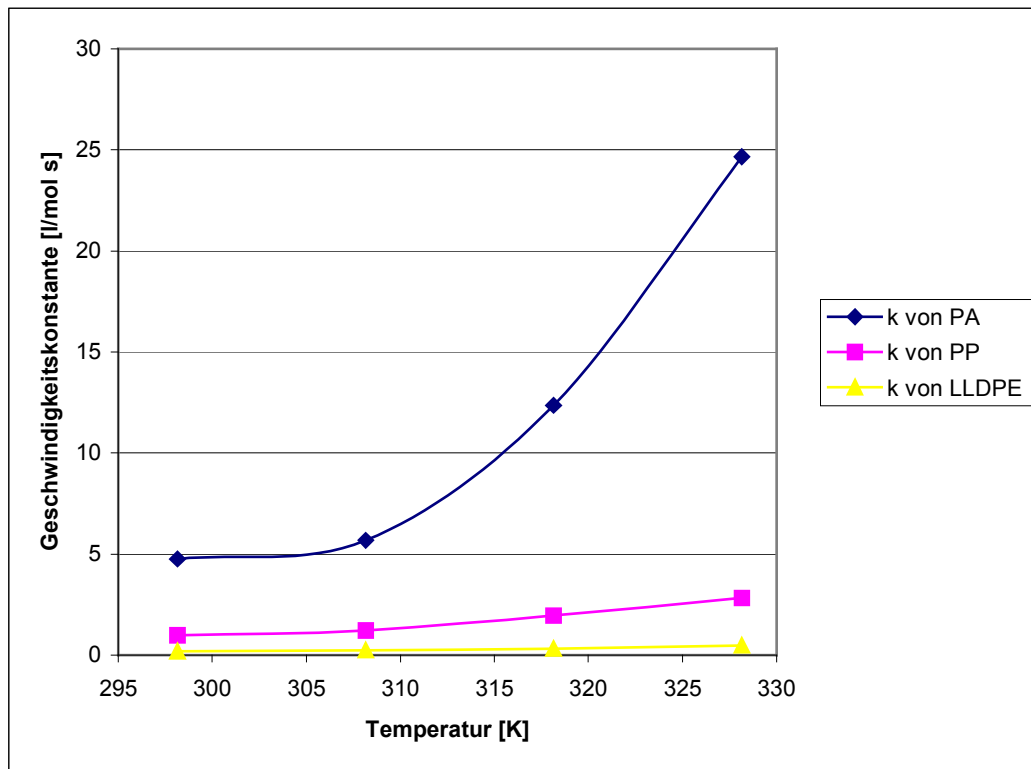


Abb. A-13: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur,  $dp$ : 4 mm  
80 l/h;  $m$ : 30 g; OP: 30/70;  $V$ : 1880 ml

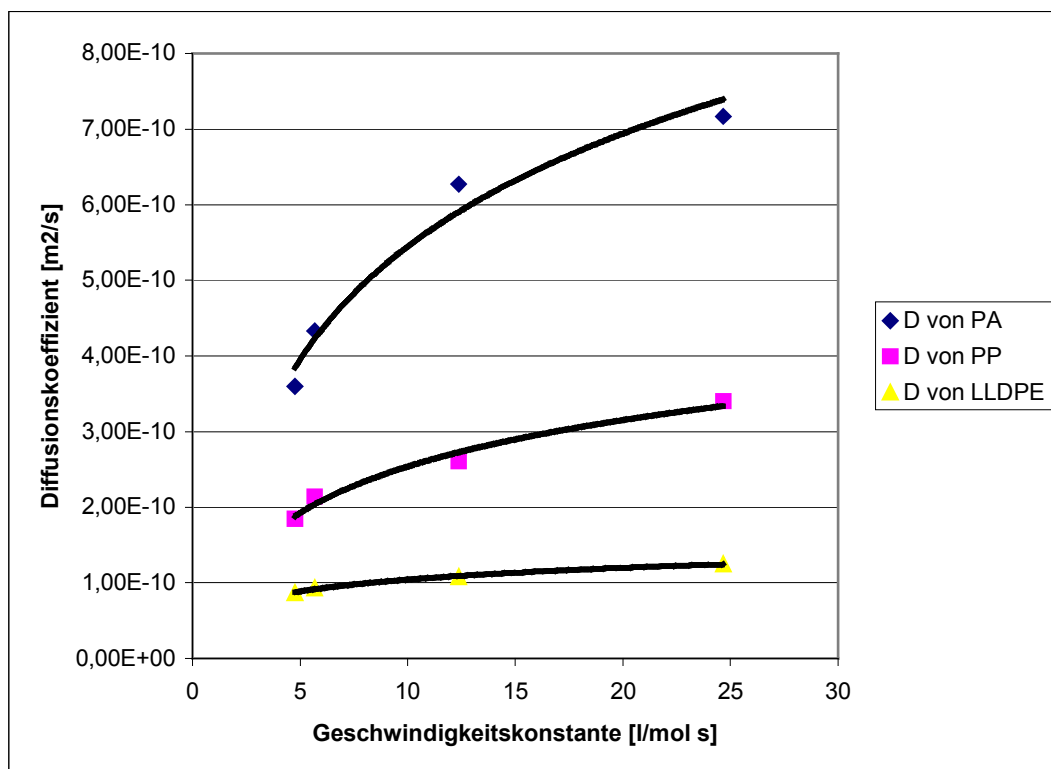


Abb. A-14: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Geschwindigkeitskonstante,  
80 l/h;  $dp$ : 4 mm;  $m$ : 30 g; OP: 30/70;  $V$ : 1880 ml bei 25°C, 35°C, 45°C, 55°C

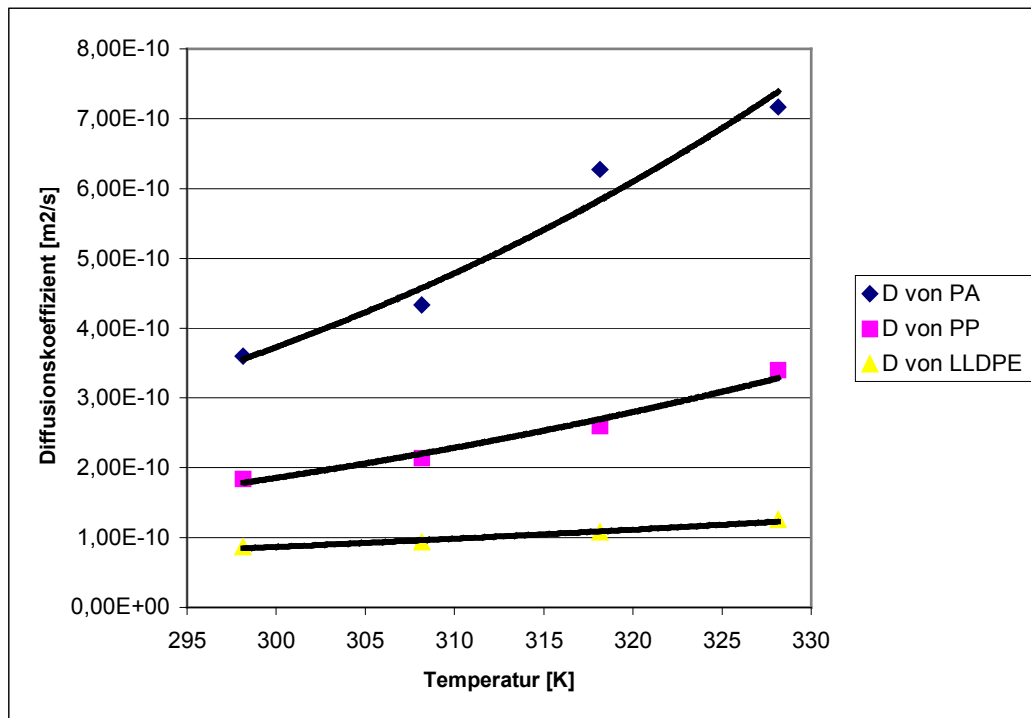


Abb. A-15: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur,  
80 l/h; d: 4 mm; m: 30 g; OP: 30/70; V: 1880 ml

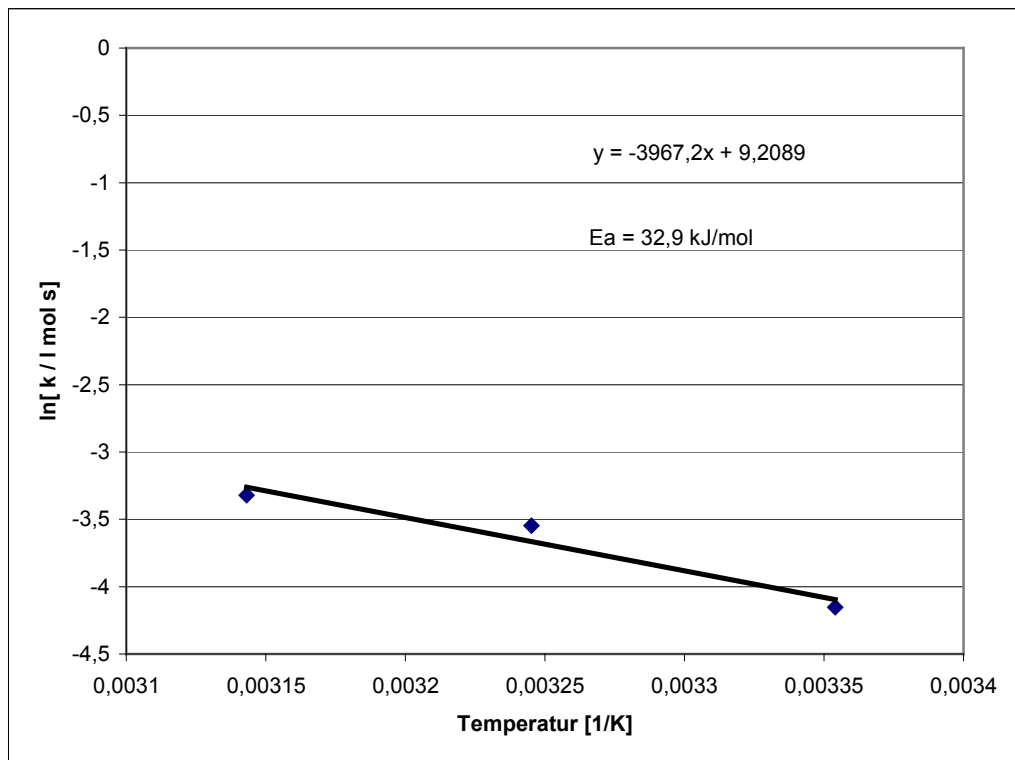


Abb. A-16: Arrhenius Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  für PP, 80 l/h; dp: 4 mm;  
m: 5 g; OP: 30/70; V: 1880 ml

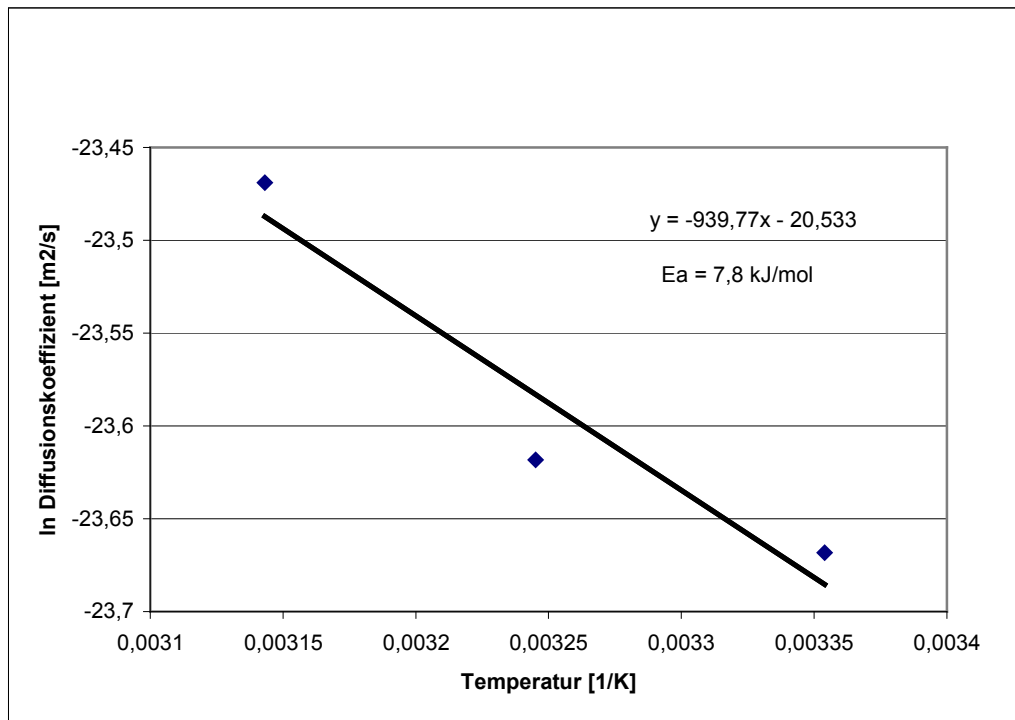


Abb. A-17: Arrhenius Auftragung von  $\ln D$  gegen  $1/T$  für PP, 80 l/h;  $d_p$ : 4 mm;  
 $m$ : 5 g; OP: 30/70;  $V$ : 1880 ml

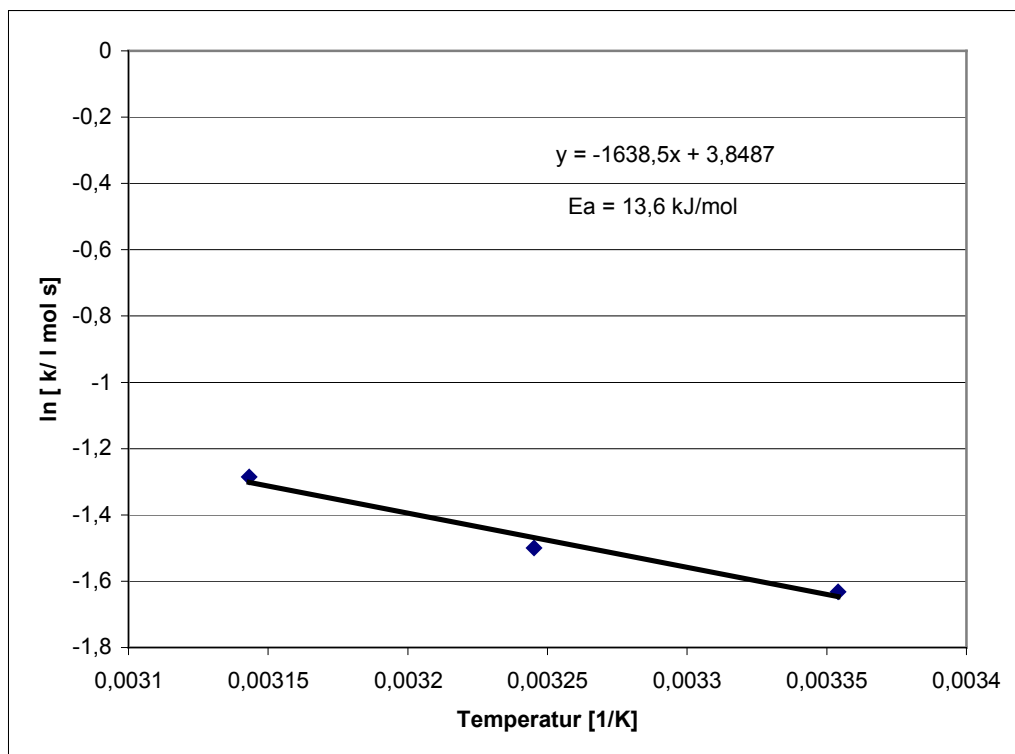


Abb. A-18: Arrhenius Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  für PP, 80 l/h;  $d_p$ : 1000  $\mu\text{m}$ ;  
 $m$ : 5 g; OP: 30/70;  $V$ : 1880 ml

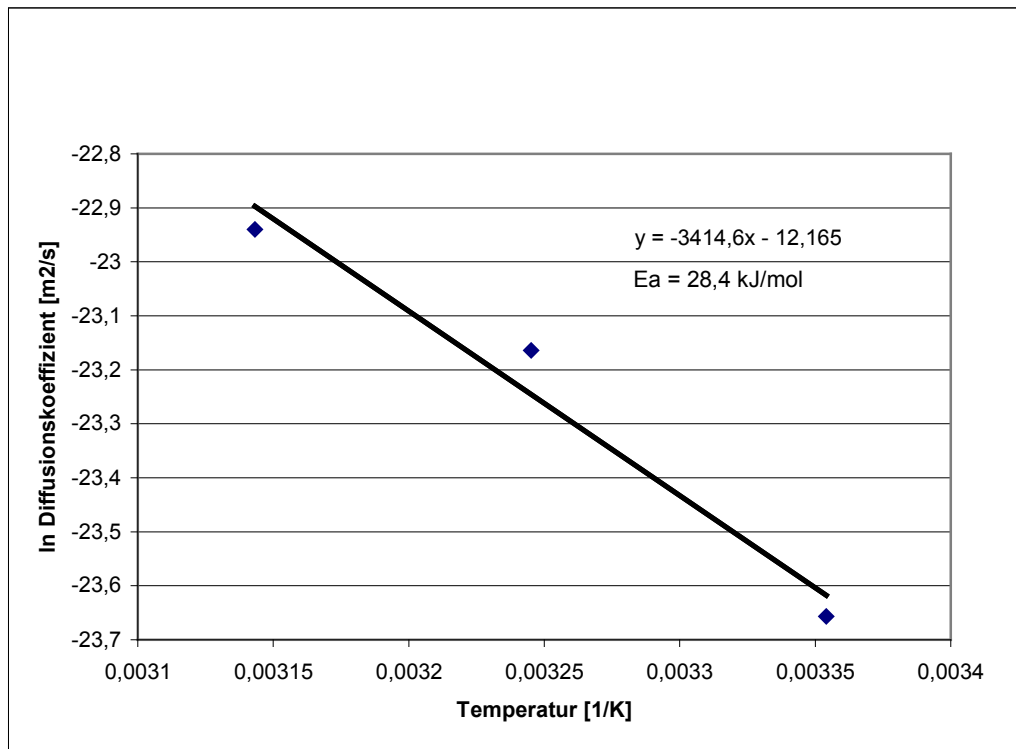


Abb. A-19: Arrhenius Auftragung von  $\ln D$  gegen  $1/T$  für PP, 80 l/h;  $d_p$ : 1000  $\mu\text{m}$ ;  
 $m(K)$ : 5 g; OP: 30/70; V: 1880 ml

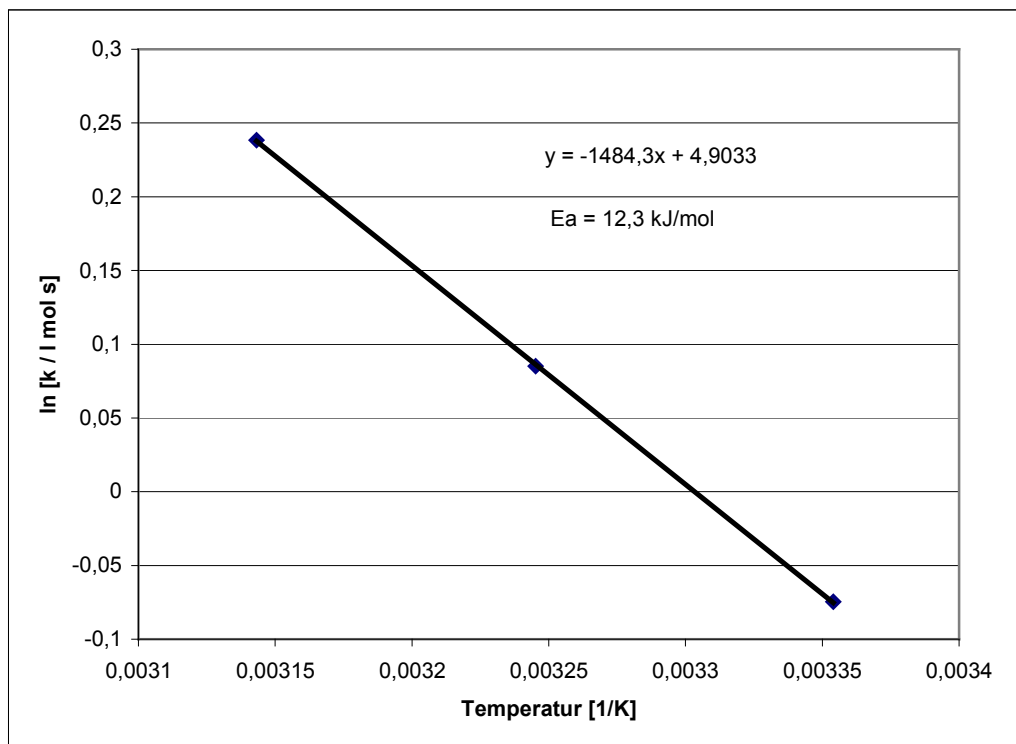


Abb. A-20: Arrhenius Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  für PP, 80 l/h;  $d_p$ : 400  $\mu\text{m}$ ;  
 $m$ : 5 g; OP: 30/70; V: 1880 ml

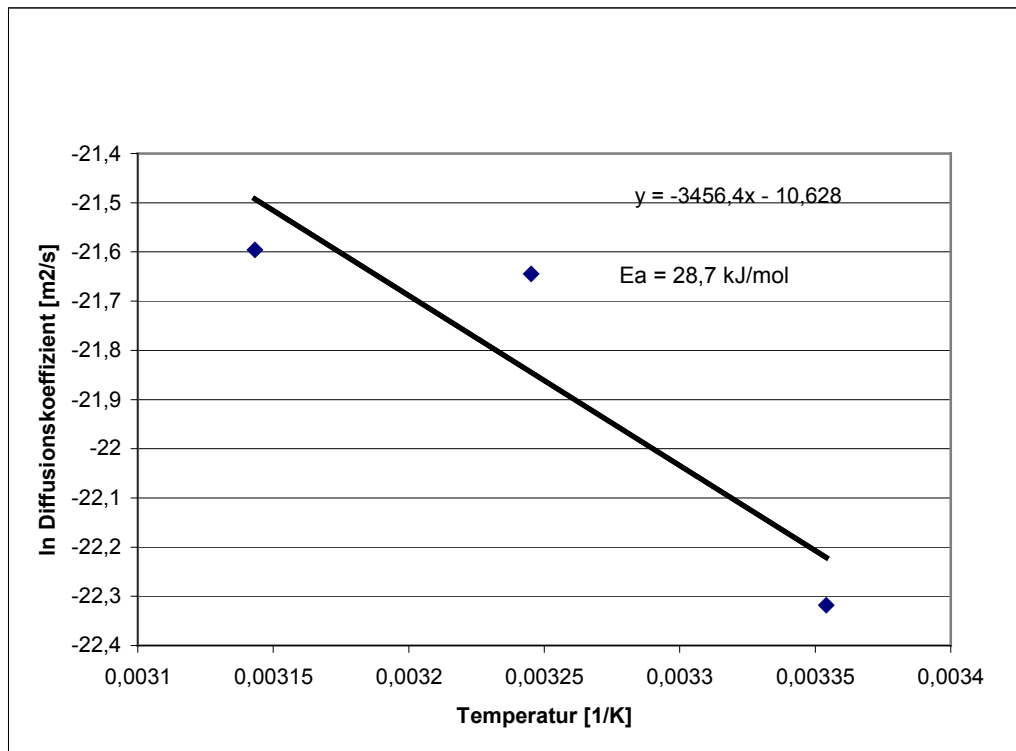


Abb. A-21: Arrhenius Auftragung von  $\ln D$  gegen  $1/T$  für PP, 80 l/h; dp: 400  $\mu\text{m}$ ;  
m: 5 g; OP: 30/70; V: 1880 ml

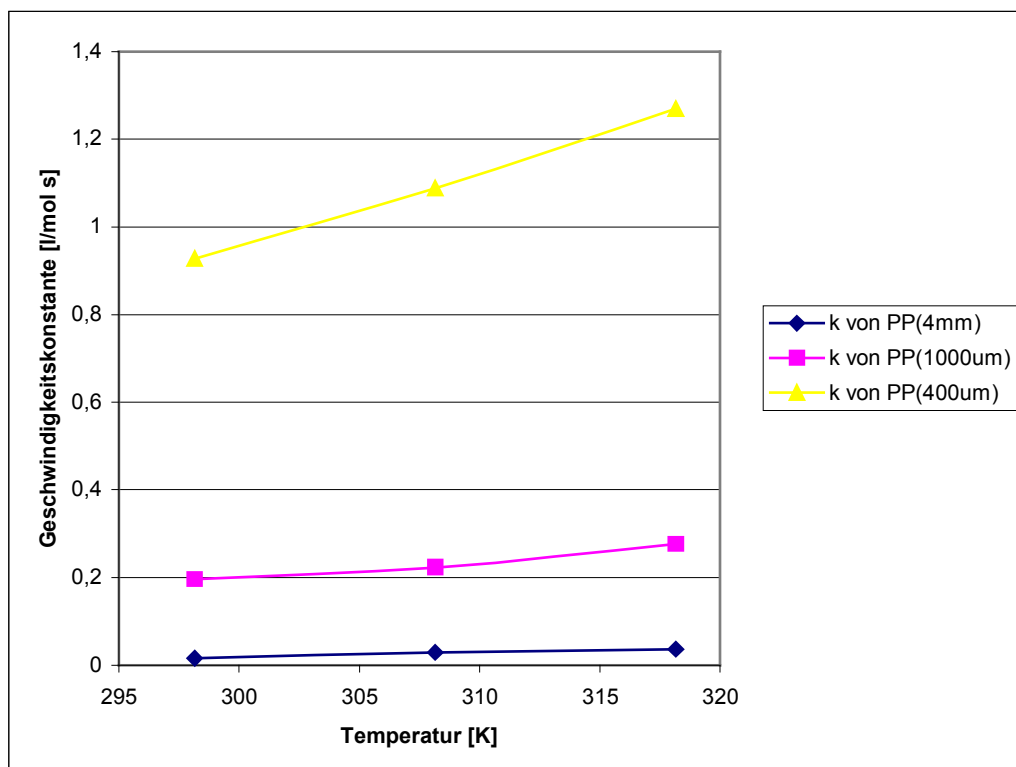


Abb. A-22: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur für PP, 80 l/h;  
m: 5g; OP: 30/70; V: 1880ml



# Lebenslauf

## Persönliches

Name: Kayembe  
Vornamen: James Christophe Kabwe  
Geburtsdatum: 17. März 1965  
Geburtsort: Kananga (Dem. Rep. Kongo)  
Familienstand: verheiratet

## Schul Ausbildung

1971 – 1977      Grundschule in Kinshasa / Dem. Rep. Kongo  
1977 – 1982      Ausbildung zum Automechaniker in Kinshasa / Dem. Rep. Kongo  
Abschluss: Zeugnis  
1982 – 1986      Gymnasium in Kinshasa / Dem. Rep. Kongo  
Abschluss: Abiturzeugnis

## Praktika

Juli 1993 – Oktober 1993:      Mercedes – Benz  
Juli 1994 – Oktober 1994:      Merck  
Februar 1995 – April 1995:      Hoechst-Marion-Roussel  
Juli 1997 – Oktober 1997:      Dechema

## Hochschulausbildung und Berufsweg

1992 – 1999:      Chemie an der TU – Darmstadt  
1999 – 2002:      Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Maschinenbau  
Seit 2003:      Audi AG in Ingolstadt

**Eidesstattliche Erklärung:**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der genannten Literaturstellen angefertigt habe.